

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-327201

(43)Date of publication of application : 26.11.1999

(51)Int.Cl.

G03G 9/08  
G03G 9/087

(21)Application number : 10-305653

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 27.10.1998

(72)Inventor : SERIZAWA MANABU  
MATSUMURA YASUO  
ISHIYAMA TAKAO  
SHOJI TAKESHI  
EGUCHI ATSUSHIKO  
MAEHATA HIDEO

(30)Priority

Priority number : 10 58100 Priority date : 10.03.1998 Priority country : JP

(54) TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE, ITS REDUCTION, ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPER AND IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a toner for developing an electrostatic charge image inhibiting the liberation of a releasing agent from the toner, excellent in fixability, electrostatic chargeability and powder characteristics, simultaneously satisfying such various characteristics as electrostatic chargeability, developing performance, transferability, fixability and cleanability and excellent particularly in image smoothness, transparency, color mixing property and color forming property, to provide a method for producing the toner, to obtain an electrostatic charge image developer and to provide an image forming method.

SOLUTION: Relating to a toner for developing an electrostatic charge image contg. a resin, a colorant and a releasing agent, the releasing agent is disposed as a releasing agent layer along the surface of the toner. A dispersion of fine resin particles is mixed with a dispersion of a colorant to form aggregated particles. A dispersion of fine releasing agent particles is then added and mixed to stick the releasing agent particles to the surfaces of the aggregated particles. A dispersion of fine resin particles is further added and mixed to stick the fine resin particles to the surfaces of releasing agent layers on the aggregated particles. The resultant particles are heated to a temp. above the glass transition temp. of the fine resin particles to form a the objective toner particles by fusion.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.04.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 27.09.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

特開平11-327201

(43) 公開日 平成11年(1999)11月26日

(51) Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	F I	
G 0 3 G 9/08		G 0 3 G 9/08	3 7 2
9/087			3 8 1

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 32 頁)

(21) 出願番号	特願平10-305653	(71) 出願人	000005496 富士ゼロックス株式会社 東京都港区赤坂二丁目17番22号
(22) 出願日	平成10年(1998)10月27日	(72) 発明者	芹澤 学 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平10-58100	(72) 発明者	松村 保雄 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
(32) 優先日	平10(1998) 3 月10日	(72) 発明者	石山 孝雄 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 萩原 亮一 (外 2 名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー及びその製造方法、静電荷像現像剤並びに画像形成方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 トナーから離型剤の遊離を抑制するとともに、定着性、帯電性、粉体特性に優れ、かつ、帯電性、現像性、転写性、定着性、クリーニング性等の諸特性を並立させ、特に画像における平滑性、透明性、混色性、発色性に優れた静電荷像現像用トナー、及びその製造方法、並びに、静電荷像現像剤、画像形成方法を提供する。

【解決手段】 ①樹脂、着色剤及び離型剤を含有する静電荷像現像用トナーにおいて、離型剤をトナー表面に沿った離型剤層としてトナー中に配置してなる静電荷像現像用トナー、②樹脂微粒子分散液と、着色剤分散液とを混合し、凝集粒子を形成し、次いで、離型剤微粒子の分散液を追加して混合し、凝集粒子の表面に離型剤微粒子を付着させ、さらに、樹脂微粒子の分散液を追加して混合し、凝集粒子の離型剤層表面に樹脂微粒子を付着させた後、樹脂微粒子のガラス転移点以上の温度に加熱して融合・合一させ、トナー粒子を形成する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 樹脂、着色剤及び離型剤を含有する静電荷像現像用トナーにおいて、前記離型剤をトナー表面に沿った離型剤層としてトナー中に配置してなることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 樹脂微粒子の分散液と、着色剤の分散液とを混合し、前記樹脂微粒子及び前記着色剤を凝集させて凝集粒子を形成し、次いで、離型剤微粒子の分散液を追加して混合し、前記凝集粒子の表面に離型剤微粒子を付着させ、さらに、樹脂微粒子の分散液を追加して混合し、前記凝集粒子の離型剤層表面に樹脂微粒子を付着させた後、前記樹脂微粒子のガラス転移点以上の温度に加熱して融合・合一させ、トナー粒子を形成することを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項3】 樹脂微粒子の分散液と、着色剤の分散液とを混合し、2価以上の電荷を有する無機金属塩を用いて前記樹脂微粒子及び前記着色剤を凝集させて凝集粒子を形成し、次いで、離型剤微粒子の分散液を追加して混合し、前記凝集粒子の表面に離型剤微粒子を付着させ、さらに、樹脂微粒子の分散液を追加して混合し、前記凝集粒子の離型剤層表面に樹脂微粒子を付着させた後、前記樹脂微粒子のガラス転移点以上の温度に加熱して融合・合一させ、トナー粒子を形成することを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項4】 キャリアとトナーとを含有する静電荷像現像剤において、前記トナーが請求項記載の静電荷像現像用トナーであることを特徴とする静電荷像現像剤。

【請求項5】 静電潜像保持体上に静電潜像を形成する工程、現像剤保持体上の現像剤で前記静電潜像を現像してトナー画像を形成する工程、前記トナー画像を転写体上に転写する転写工程、及び静電潜像保持体上に残留する静電荷像現像用トナーを除去するクリーニング工程を含む画像形成方法において、前記現像剤として、請求項4記載の静電荷像現像剤を用いることを特徴とする画像形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法等による画像を形成するときに用いる静電荷像現像用トナー及びその製造方法、静電荷像現像剤、並びに、画像形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】電子写真法等のように静電荷像を経て画像情報を可視化する方法は、現在各種の分野で広く利用されている。この電子写真法は、帯電工程、露光工程を経て感光体上に静電荷像を現像し、転写工程、定着工程を経て前記静電荷像を可視化するものである。

【0003】電子写真法に用いる現像剤には、トナー粒子及びキャリア粒子を含有する二成分系現像剤と、磁性

トナー粒子又は非磁性トナー粒子のみを含有する一成分系現像剤とが知られている。トナー粒子は、通常、混練粉砕法により製造される。混練粉砕法は、熱可塑性樹脂等を顔料、帯電制御剤、ワックスなどの離型剤等と共に溶融混練し、冷却した後、この溶融混練物を微粉砕し、分級してトナー粒子を製造する方法である。なお、混練粉砕法により製造されたトナー粒子に対し、流動性やクリーニング性等を改善する目的で、必要に応じてその表面に無機微粒子や有機微粒子を添加することがある。

【0004】混練粉砕法で製造されるトナー粒子は、形状が通常不定形であり、表面組成を均一に調整することはできない。即ち、使用材料の粉砕性や粉砕工程の条件等により、トナー粒子の形状や表面組成は微妙に変化し、これらを意図的に制御することは困難である。特に粉砕性の高い材料を用いて混練粉砕法で製造したトナーは、現像機内部でいろいろな剪断力を受けて粉砕され、微粉化したり、形状が変化することがある。二成分系現像剤では微粉化トナー粒子がキャリア表面に固着して、現像剤の帯電性能の劣化を加速する。また、一成分系現像剤は、粒度分布を拡大し、微粉化トナー粒子が飛散したり、トナー形状の変化に伴い現像性が低下し、画質の低下を招くという問題が生ずる。

【0005】トナー粒子の形状が不定形であると、流動性助剤を添加してもトナー粒子の流動性を十分に確保することができない。また、現像機内部では剪断力により流動性助剤の微粒子がトナー粒子の凹部に移動したり、トナー粒子内部に埋没したりして、経時的に流動性を低下させ、現像性、転写性、クリーニング性等が悪化するという問題がある。また、このようなトナーをクリーニング処理工程で回収して再び現像機に戻して再利用すると、画質が劣化し易いという問題がある。これらの問題を防止するために、流動性助剤の添加量をさらに増加させることも考えられるが、流動性助剤を大量に用いると、感光体に黒点が発生したり、流動性助剤の微粒子が飛散するという問題が生ずる。

【0006】一方、ワックスなどの離型剤を内添するトナーは、離型剤と熱可塑性樹脂との組み合わせによっては、トナー粒子の表面に離型剤が移動して露出することがある。特に高分子量成分により弾性が付与された、やや粉砕されにくい樹脂と、ポリエチレンのような脆いワックスを組み合わせたトナーは、トナー粒子表面にポリエチレンがしばしば露出する。ポリエチレン等の離型剤が表面に露出したトナーは、定着時の離型性や感光体表面の未転写トナーのクリーニング性については有利であるが、トナー粒子表面のポリエチレン等の離型剤が、現像機内で剪断力等を受けてトナー粒子表面から脱離し、現像ローラ、感光体、キャリア等に容易に移行して汚染する。この汚染は現像剤信頼性を大幅に低下させる。

【0007】そこで、近年、トナー粒子の形状や表面組

成を制御することが検討されており、例えば、特開昭63-282752号公報や特開平6-250439号公報では乳化重合法が提案されている。この乳化重合法は乳化重合により樹脂微粒子分散液を製し、一方で溶媒に着色剤を分散させた着色剤分散液を製し、これらを混合してトナー粒子に相当する凝集粒子を形成した後、加熱することにより融合してトナー粒子を得る方法がある。この方法では、加熱温度を選択することにより、トナー形状を不定形から球形まで任意に制御することが可能である。

【0008】しかし、この乳化重合凝集法では、樹脂微粒子と着色剤の均一な混合状態で凝集粒子が形成され、加熱融合されるため、トナー粒子内部から表面に向けて組成が均一になり、意図的にトナーの粒子表面の構造や組成を制御することは困難である。特に、凝集粒子に離型剤を含有させる場合は、融合した後のトナー粒子表面に離型剤が露出してフィルミングが発生したり、流動性付与の目的でトナー表面に外添した外添剤が離型剤で被覆され、トナー内部に埋没してその目的を果たすことができなくなる。

【0009】また、特開平8-44111号公報や特開平8-286416号公報には懸濁重合法が提案されている。懸濁重合法は重合性モノマーを着色剤や離型剤等と共に水系媒体中に分散し懸濁させた後、重合性モノマーを用いて重合させることによりトナー粒子を得る方法である。この懸濁重合法による、例えば離型剤であるワックスを結着樹脂で被覆した多層構造のトナー粒子を得ることができる。

【0010】しかし、この懸濁重合法は懸濁状態で粒子を適当な大きさに調整する必要がある。この調整は分散液を強度にかつ高速に攪拌する必要があるが、一般的には水のような粘度を持つ液体を均一に高速攪拌することは極めて困難である。均一に混合できないと、離型剤が遊離したり、離型剤含有量の著しく少ないトナー粒子や全く含有していないトナー粒子が著しく発生する。その結果、トナー粒子間の組成の偏在が多くなり、トナーに要求される定着性、帯電性等の各種特性を十分に満すことができなくなる。現在のところ、懸濁重合法で離型剤の遊離を効果的に防止する技術は確立されていない。

【0011】他方、近年高画質への要求が高まり、特にカラー画像形成では高度に精細な画像を実現するため、トナーの小径化かつ粒径の均一化が強く求められている。粒度分布の広いトナーを用いた画像形成を行うと、微粉側のトナーが現像ロール、帯電ロール、帯電ブレード、感光体、キャリア等を汚染し、トナーの飛散が顕著になる。そのため、高画質と高信頼性を同時に実現することが困難になる。また、かかる粒度分布の広いトナーは、クリーニング機能やトナーリサイクル機能等を有するシステムの信頼性も当然のことながら低下する。高画質と高信頼性とを同時に実現するためには、トナー

の粒度分布をシャープにし、小径化及び粒径の均一化を促進することが重要な課題である。

【0012】また、高画質の要求を満たすためには、トナーの定着性を改善することが重要な要素となる。十分なトナー定着性を得るためには定着温度領域を拡大させることが必要である。従来は、分子量が異なる複数種の樹脂又はゲル成分を含有する樹脂を結着樹脂に用いて高温側のオフセットを防止するのが一般的な方法である。

10 【0013】しかし、特にカラー画像においては、分子量が異なる複数種の樹脂又はゲル成分を含有する樹脂を結着樹脂に用いると、定着画像の混色性、画像表面の平滑性、さらには画像の透明性等が損なわれ、画質を著しく劣化し、特に、フィルム上に画像を定着する場合に、この影響は極めて大きなものとなる。逆に、樹脂の種類を1種にし、分子量を一定にするか、又はゲル成分を含有しない樹脂を用いると、前記定着画像の混色性、画像表面の平滑性、画像の透明性等に問題はないが、特に離型剤を大量に添加する場合に、トナーの粘性が低下して高温側におけるオフセットが従来より発生しやすくなる。

【0014】他方、カラー画像形成においては、トナーを紙面上又はフィルム上に定着する場合、トナー定着画像の平滑性を向上させて画像の発色性及び透明性を確保する必要がある。このため、従来方法においては、シリコーンオイル等の離型性の高いオイルを定着ロール表面に供給することにより、定着ロールのトナーに対する離型性、及び平滑性を保持するのが一般的であった。

30 【0015】しかし、この方法は、定着時に前記オイルが紙面ないしフィルム上に移行し、定着画像にベタつき感を生ずる等の問題があった。また、紙面に定着させる場合、前記オイルが紙面の表面エネルギーを低下させるため、定着画像が形成された紙面にペン等による書き込みをすることが困難になる等の問題があった。さらに、フィルム上に定着させる場合、フィルムに残留する前記オイルにより定着画像の透明性が低下するという問題があった。

【0016】さらに、電子写真プロセスにおいて、様々な機械的ストレスの下でトナーの流動性、帯電性等の性能を安定に維持、発揮させるためには、トナー粒子表面への離型剤の露出を抑制する必要がある。一方、前記離型剤は定着ロール定着時においてトナー粒子表面に素早く染み出し、トナーの定着ロールに対する離型性を上げる、いわゆる耐オフセット性、また離型剤のトナー内部の残留による透明性の低下等のトナー性能を考慮すると、離型剤の使用量を抑制し、トナー粒子の表面近傍に配置することが望ましい。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、混練粉砕法、懸濁重合法及び乳化重合凝集法などの従来法におけ

る諸問題を解決し、下記の課題を解決した静電荷像現像用トナー及びその製造方法、静電荷像現像剤並びに画像形成方法を提供しようとするものである。

【0018】①帯電性、現像性、転写性、定着性、クリーニング性等の諸特性を並立させ、特に画像における平滑性、透明性、混色性、発色性に優れた静電荷像現像用トナー及び該静電荷像現像用トナーを用いた静電荷像現像剤を提供すること。

②トナー表面への離型剤の露出を防止し、トナーから離型剤の遊離を抑制するとともに、定着性、帯電性、粉体特性に優れ、信頼性の高い静電荷像現像用トナー及び該静電荷像現像用トナーを用いた静電荷像現像剤を提供すること。

③転写効率が高く、トナー消費量が少なく、しかも寿命の長い二成分系静電荷像現像剤に好適な静電荷像現像用トナーを提供すること。

【0019】④遊離する離型剤の量を著しく低く抑えた状態で、前記諸特性を備えた静電荷像現像用トナーを容易かつ簡便に製造する方法を提供すること。

⑤高画質で信頼性の高いフルカラー画像を容易にかつ簡便に形成する画像形成方法を提供すること。

⑥クリーニング機構を有しない、いわゆるクリーナーレスシステムにおいて高画質を得ることができる画像形成方法を提供すること。

⑦クリーナーから回収されたトナーを再利用する、いわゆるトナーリサイクルシステムへの適性が高く、高画質を得ることができる画像形成方法を提供すること。

【0020】

【課題を解決するための手段】本発明は、次の手段をさきようすることにより、上記課題の解決に成功した。

(1) 樹脂、着色剤及び離型剤を含有する静電荷像現像用トナーにおいて、前記離型剤をトナー表面に沿った離型剤層としてトナー中に配置してなることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

(2) 前記離型剤層の内側のコア粒子に樹脂、着色剤及び離型剤を含有させたことを特徴とする前記(1)記載の静電荷像現像用トナー。

【0021】(3) 前記離型剤層の表面を樹脂で被覆してなることを特徴とする前記(1)又は(2)記載の静電荷像現像用トナー。

(4) 前記離型剤層をトナー中に複数層配置してなることを特徴とする前記(1)～(3)のいずれか1つに記載の静電荷像現像用トナー。

【0022】(5) 前記離型剤層の厚さが $0.01 \sim 2.0 \mu\text{m}$ の範囲にあることを特徴とする前記(1)～(4)のいずれか1つに記載の静電荷像現像用トナー。

(6) 前記離型剤層が、トナー表面から $0.01 \sim 3.0 \mu\text{m}$ の範囲にあることを特徴とする前記(1)～(5)のいずれか1つに記載の静電荷像現像用トナー。

(7) 前記離型剤の含有量がトナー重量の $0.5 \sim 50$

50重量%の範囲にあることを特徴とする前記(1)～(6)のいずれか1つに記載の静電荷像現像用トナー。

【0023】(8) 前記トナーの形状係数 $SF1$ が $1.00 \leq SF1 \leq 1.40$ の範囲にあることを特徴とする前記(1)～(7)のいずれか1つに記載の静電荷像現像用トナー。

(9) 前記トナーの体積平均粒径( $D_{50}$ )が $3 \sim 8 \mu\text{m}$ の範囲にあることを特徴とする前記(1)～(8)のいずれか1つに記載の静電荷像現像用トナー。

【0024】(10) 前記トナーの体積平均粒度分布指標 $GSD_v(D_{50}/D_{10})$ が $1.26$ 以下であることを特徴とする前記(1)～(9)のいずれか1つに記載の静電荷像現像用トナー。

【0025】(11) 樹脂微粒子の分散液と、着色剤の分散液とを混合し、前記樹脂微粒子及び前記着色剤を凝集させて凝集粒子を形成し、次いで、離型剤微粒子の分散液を追加して混合し、前記凝集粒子の表面に離型剤微粒子を付着させ、さらに、樹脂微粒子の分散液を追加して混合し、前記凝集粒子の離型剤層表面に樹脂微粒子を付着させた後、前記樹脂微粒子のガラス転移点以上の温度に加熱して融合・合一させ、トナー粒子を形成することを特徴とする前記(1)～(10)のいずれか1つに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【0026】(12) 前記樹脂微粒子分散液の極性と前記着色剤分散液の極性とを異ならせて前記凝集粒子を形成することを特徴とする前記(11)記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

(13) 前記樹脂微粒子及び前記着色剤を混合してなる分散液の極性と異なる極性を有する界面活性剤を添加して前記凝集粒子を形成することを特徴とする前記(11)又は(12)記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【0027】(14) 前記樹脂微粒子と前記着色剤からなる凝集粒子を分散する分散液の極性と異なる極性に離型剤微粒子分散液を調整し、前記離型剤微粒子分散液を前記凝集粒子分散液に添加して混合し、前記凝集粒子表面に前記離型剤微粒子を付着することを特徴とする前記(11)～(13)のいずれか1つに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

(15) アンイオン性界面活性剤を含有する溶液に前記樹脂微粒子を分散させ、かつカチオン性界面活性剤を含有する溶液に前記離型剤微粒子を分散させることを特徴とする前記(11)～(14)のいずれか1つに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【0028】(16) 樹脂微粒子の分散液と、着色剤の分散液とを混合し、2個以上の電荷を有する無機金属塩を用いて前記樹脂微粒子及び前記着色剤を凝集させて凝集粒子を形成し、次いで、離型剤微粒子の分散液を追加して混合し、前記凝集粒子の表面に離型剤微粒子を付着させ、さらに、樹脂微粒子の分散液を追加して混合し、前記凝集粒子の離型剤層表面に樹脂微粒子を付着させた

後、前記樹脂微粒子のガラス転移点以上の温度に加熱して融合・合一させ、トナー粒子を形成することを特徴とする前記(1)～(10)のいずれか1つに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

(17)前記無機金属塩が重合体であることを特徴とする前記(16)記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【0029】(18)前記離型剤の分散液は、走査型電子顕微鏡(SEM)により測定された平均粒径が0.01～2.0μmの離型剤を含有することを特徴とする前記(1)～(17)のいずれか1つに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

(19)前記分散液中の樹脂微粒子、着色剤及び離型剤微粒子の平均粒径が1μm以下であることを特徴とする前記(11)～(18)のいずれか1つに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

(20)前記凝集粒子を融合する温度を、前記離型剤の融点Tmないし融点より20℃高い温度の範囲に調整することを特徴とする前記(11)～(19)のいずれか1つに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【0030】(21)キャリアとトナーとを含有する静電荷像現像剤において、前記トナーが前記(1)～(10)のいずれか1つに記載の静電荷像現像用トナーであることを特徴とする静電荷像現像剤。

(22)前記キャリアが樹脂被覆層を有してなる前記(21)記載の静電荷像現像剤。

【0031】(23)静電潜像担持体上に静電潜像を形成する工程、現像剤担持体上の現像剤で前記静電潜像を現像してトナー画像を形成する工程、前記トナー画像を転写体上に転写する転写工程、及び静電潜像担持体上に残留する静電荷像現像用トナーを除去するクリーニング工程を含む画像形成方法において、前記現像剤として、前記(21)又は(22)記載の静電荷像現像剤を用いることを特徴とする画像形成方法。

#### 【0032】

【発明の実施の形態】本発明の静電荷像現像用トナーは、トナー表面近傍に離型剤層を設け、かつトナー表面には樹脂被膜を設けることにより、トナーの定着ロール通過時における離型剤のトナー表面への染み出しを容易にし、耐オフセット性を向上させると同時に、定着時にはトナー内部に残留する離型剤量を減少させることによりトナー画像への離型剤の混入による不都合を回避することができ、特にカラー画像の透明性、混色性、発色性、平滑性などを向上させることができる。また、定着ロールを通過する前は、トナー表面に離型剤を実質的に露出させることがないので、混雑粉砕圧に比較して離型剤量を大量に添加することができ、トナーの粉体流動性を維持することができる。また、キャリアや感光体などを離型剤による汚染を回避することができるため、帯電性、現像性などへの影響を抑制することができる。さらに、着色剤はトナーのコア部分に相当する凝集粒子に主

に配置され、トナー表面に露出することがないので、着色剤の露出によるトナーの帯電変動を抑制することができ、特に、カラートナーのように複数の着色剤を用いるときにトナー相互間で着色剤による帯電性に差が生ずることを防止することができる。

【0033】以下、本発明の静電荷像現像用トナーを製造手順に沿って説明する。本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法は、少なくとも樹脂微粒子を分散させてなる樹脂微粒子の分散液と、着色剤を分散させてなる着色剤の分散液とを混合して樹脂微粒子と着色剤とを凝集させ、凝集粒子を分散する凝集粒子の分散液を調製し(以下「母凝集粒子の凝集工程」と称することがある)、その後、凝集粒子の分散液に対し、離型剤微粒子を分散させてなる離型剤の分散液を追加して混合し、凝集粒子表面に離型剤を付着して離型剤層を形成し、(以下「離型剤の付着工程」と称することがある)さらに、樹脂微粒子等の分散液を追加して付着粒子表面に樹脂被膜用樹脂微粒子を付着させ(以下「樹脂被膜用樹脂微粒子の付着工程」と称することがある)、このようにして得た凝集粒子の分散液を前記樹脂微粒子のガラス転移点以上の温度で加熱して付着粒子を融合・合一してトナー粒子を形成する(以下「融合工程」と称することがある)。

【0034】前記の静電荷像現像用トナーの製造方法では、前記の母凝集粒子工程に離型剤の分散液を添加して母凝集粒子中に離型剤を配合してもよい。前記の離型剤の付着工程と樹脂被膜用樹脂微粒子の付着工程を繰り返して離型剤層をトナー中に複数層配置してもよい。また、前記の付着層を形成するときに分散する微粒子の配合割合を変化させながら凝集粒子分散液に添加して、該層の組成を連続的に変化させることも可能である。

【0035】前記母凝集粒子の凝集工程及び/又は各種微粒子の付着工程においては、分散液の極性を調整するイオン性界面活性剤の種類と量を選択して凝集及び/又は付着の程度を制御することができる。例えば、アニオン性界面活性剤を含有する溶液に樹脂微粒子を分散させ、カチオン性界面活性剤を含有する溶液に着色剤を分散させ、そして、両者を混合することにより、樹脂微粒子と着色剤を凝集させることができる。

【0036】また、混合される分散液に含まれるイオン性界面活性剤の極性及び配合量のバランスを予めずらしおき、そのバランスのずれを補填するような極性及び量のイオン性界面活性剤を添加することにより凝集及び/又は付着を行うことも可能である。

【0037】母凝集粒子の凝集は、極性の異なる樹脂微粒子分散液と着色剤分散液とを混合して凝集粒子を形成する方法や、樹脂微粒子及び着色剤を混合してなる分散液に対し、該分散液とは異なる極性を有する界面活性剤を添加して凝集粒子を形成する方法などを採用することができる。

【0038】離型剤等の微粒子を母凝集粒子に付着する

には、樹脂微粒子と着色剤からなる母凝集粒子の分散液に対し、該分散液とは異なる極性に予め調整した離型剤微粒子分散液を添加混合して母凝集粒子表面に離型剤等の微粒子を付着し、その後の融合工程を経て微粒子成分の層を形成することができる。

【0039】前記融合工程においては、最終的な付着粒子中の樹脂及び離型剤が溶融するものの、前記樹脂粒子と離型剤はそれぞれ相溶性が低いか全くないため、前記付着粒子内で別々に融合し、前記付着粒子内において表面近傍に存在した離型剤微粒子層は該微粒子同士が融合し、トナー内で離型剤層を形成する。その際、前記着色剤粒子は母凝集粒子中の樹脂微粒子の融合体中に取り込まれ、静電荷像現像用トナー粒子が形成される。

【0040】前記付着工程は、母凝集粒子分散液に離型剤等の微粒子分散液を追加し、必要に応じて2回以上繰り返して追加して母凝集粒子の表面に前記微粒子を均一に付着させ、さらに、樹脂被膜用の樹脂微粒子分散液を追加混合して前記付着粒子表面に樹脂微粒子を付着するものであり、前記微粒子の付着はヘテロ凝集等により形成される。融合工程では付着粒子中の樹脂微粒子と離型剤はともに溶融するが、一般に樹脂微粒子と離型剤は相溶性が低いか全く相溶しないため、樹脂と離型剤が別々に融合し、母凝集粒子に相当する樹脂と着色剤からなるコア部分の表面に離型剤層が形成され、さらにその上に樹脂被膜が形成されて、全体として静電荷像現像用トナー粒子となる。

【0041】本発明のもう1つの静電荷像現像用トナーの製造方法は、前記の静電荷像現像用トナー製造方法の母凝集粒子凝集工程において、凝集手段として、2個以上の電荷を有する無機金属塩の重合体を用いることを特徴とし、その他の工程は前記の静電荷像現像用トナー製造方法と同じものを採用してトナー粒子を形成する方法である。この方法によれば、凝集粒子の調製が容易となり、界面活性剤の使用量を大幅に低下できるため、界面活性剤がトナー中に混入することによるトナーの帯電性への影響を防止することができ、トナーの帯電制御が容易かつ確実に行うことが可能になった。また、融合工程で得たトナー粒子から界面活性剤を除去するための洗浄工程を大幅に短縮できるようになった。

【0042】前記樹脂微粒子分散液に用いる樹脂としては、例えば、熱可塑性樹脂などを挙げることができ、具体的には、スチレン、バククロロスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のスチレン系の単重合体又は共重合体（スチレン系樹脂）；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 $n$ -プロピル、アクリル酸 $n$ -ブチル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 $n$ -プロピル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等のビニル基を有するエステル系の単重合体又は共重合体（ビニル系樹脂）；アクリロニ

トリル、メタクリロニトリル等のビニルニトリル系の単重合体又は共重合体（ビニル系樹脂）；ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル系の単重合体又は共重合体（ビニル系樹脂）；ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルイソプロペナルケトン系の単重合体又は共重合体（ビニル系樹脂）；エチレン、プロピレン、ブタジエン、イソブレン等のオレフィン系の単重合体又は共重合体（オレフィン系樹脂）；エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、ポリエステル樹脂等の非ビニル縮合系樹脂、及びこれらの非ビニル縮合系樹脂とビニル系モノマーとのグラフト重合体などが挙げられる。これらの樹脂は1種単独で用いても良いし、2種以上を併用しても良い。

【0043】これらの樹脂の中でもビニル系樹脂が特に好ましい。ビニル系樹脂の場合、イオン性界面活性剤などを用いて乳化重合やシード重合により樹脂粒子分散液を容易に調整できる点で有利である。前記ビニル系モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、ケイ皮酸、フマル酸、ビニルスルホン酸、エチレンイミン、ビニルピリジン、ビニルアミンなどのビニル系高分子酸やビニル系高分子塩基の原料となるモノマーが挙げられる。本発明においては、前記樹脂微粒子が、前記ビニル系モノマーをモノマー成分として含有するのが好ましい。本発明においては、これらのビニル系モノマーの中でも、ビニル系樹脂の形成反応の容易性の点でビニル系高分子酸がより好ましく、具体的にはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、ケイ皮酸、フマル酸などのカルボキシ基を解離基として有する解離性ビニル系モノマーが、重合度やガラス転移点の制御の点で特に好ましい。

【0044】なお、前記解離性ビニル系モノマーにおける解離基の濃度は、例えば、高分子ラテックスの化学（高分子刊行会）に記載されているような、トナー粒子等の粒子を表面から溶解して定量する方法などにより決定することができる。なお、前記方法等により、粒子表面から内部にかけての樹脂の分子量やガラス転移点を決定することもできる。

【0045】前記分散液中の樹脂微粒子の平均粒径は1  $\mu$ m以下、好ましくは0.1～1  $\mu$ mの範囲が適当である。平均粒径が1  $\mu$ mを越えると、凝集融合して得るトナー粒子の粒度分布が広くなったり、遊離粒子が発生してトナーの性能や信頼性の低下を招きやすい。本発明では平均粒径を前記の範囲に調整することにより、凝集粒子中への樹脂微粒子の分散を良好にし、トナー粒子間の組成の偏在を抑制することができ、トナーの性能や信頼性のバラツキを低く抑えることができるという利点がある。なお、前記平均粒径は、例えばレーザー回折式粒度分布測定機やコールターカウンターなどで測定することができる。



【0046】前記着色剤としては、例えば、カーボンブラック、クロムイエロー、ハンザイエロー、ベンジジンイエロー、スレニイエロー、キノリンイエロー、パーマネントオレンジGTR、ピラゾロンオレンジ、バルカンオレンジ、ウオッチャングレッド、パーマネントレッド、ブリリアントカーミン3B、ブリリアントカーミン6B、デュボンオイルレッド、ピラゾロンレッド、リソールレッド、ロダミンBレーキ、レーキレッドC、ローズベンガル、アニリンブルー、ウルトラマリンブルー、カルコオイルブルー、メチレンブルークロライド、フタロシアンブルー、フタロシアングリーン、マラカイトグリーンオキサレートなどの種々の顔料；アクリジン系、キサンテン系、アゾ系、ベンゾキノ系、アジン系、アントラキノ系、ジオキサジン系、チアジン系、アゾメチン系、インジゴ系、チオインジゴ系、フタロシアン系、アニリンブラック系、ポリメチン系、トリフェニルメタン系、ジフェニルメタン系、チアゾール系、キサンテン系などの各種染料などを挙げることができる。これらの着色剤は1種単独で使用しても良いし、2種以上を併用しても良い。

【0047】前記着色剤の平均粒径は1 $\mu$ m以下、好ましくは0.5 $\mu$ m、より好ましく0.01~0.5 $\mu$ mの範囲が適当である。平均粒径が1 $\mu$ mを越えると、最終的に得られる静電荷像現用トナーの粒度分布が広くなったり、遊離粒子が発生し易くなり、トナーの性能や信頼性の低下を招きやすい。本発明には平均粒径を前記の範囲に調整することにより、凝集粒子中への着色剤の分散を良好にし、トナー粒子間の組成の偏在を抑制することができ、トナーの性能や信頼性のバラツキを小さくできるという利点がある。そして、平均粒径を0.5 $\mu$ m以下することにより、トナーの発色性、色再現性、OHP透過性等を一層向上させることができる。なお、前記平均粒径は、例えばレーザー回折式粒度分布測定機などを用いて測定することができる。前記凝集粒子における着色剤の含有量は、50重量%以下、好ましくは2~40重量%の範囲が適当である。

【0048】前記離型剤は、一般にトナーの結着樹脂との相溶性に乏しいものが好ましい。結着樹脂と相溶性に富む離型剤を用いても、離型剤が結着樹脂と溶け込み結着樹脂の可塑性を促し、高温定着時におけるトナーの粘度を低下させて、オフセットが生じ易くなる。そして、結着樹脂の可塑性によってトナー表面近傍に存在している離型剤粒子の一部がトナー中央（コア部分）の樹脂側に移動し、表面近傍に存在してはじめて発揮できる離型剤の効果を低減させたり、トナー表面に存在する樹脂粒子と可塑化することによって、トナー表面の樹脂層のガラス転移点を低下させ、トナーの流動性を悪化させたりする。前記の離型効果は、トナー粒子内に含まれる離型剤の分散単位とトナー表面からの距離に相関し、一般に離型剤の分散単位が大きいほど、また離型剤のトナー表

面からの距離は小さいほどその効果は大きい。

【0049】本発明の静電荷像現用トナーの製造法の場合、微粒子を凝集させて凝集粒子を作製するため、離型剤層の存在位置の制御は比較的容易であり、凝集粒子の凝集時、凝集粒子の粒径成長時においても、小さいストレス下にあるため、凝集時においても凝集粒子表面近傍に存在する離型剤の位置は、変わらずに維持される。また、前記ストレス下においては、樹脂と離型剤の相溶性が大きい材料同士であったとしても、相溶は進みにくいため、本発明の静電荷像現用トナーの製造法により得られるトナーにおいては、その中に含まれる離型剤は、前記樹脂粒子との相溶性に富むものであるとしても、十分な離型効果を示すことができる。このように本発明の製造法は、溶融混練法などに比べて、はるかにストレスが小さいため、溶融混練法などに適用できない材料を使用できるのに特に有利である。

【0050】前記離型剤の具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等の低分子量ポリオリフィン類；加熱により軟化点を示すシリコン類；オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、リシノール酸アミド、ステアリン酸アミド等の脂肪酸アミド類；カルナウバワックス、ライスワックス、キャンデリラワックス、モロウ、ホホバ油等の植物系ワックス；ミツロウ等の動物系ワックス；モンタンワックス、オゾケライト、セレシン、パラフィニワックス、マイクロクリсталリンワックス、フィッシュアトロブシワックス等の鉱物・石油系ワックス；ステアリン酸ステアリン、ペヘン酸ペヘニル等の高級脂肪酸と高級アルコールとのエステルワックス類；ステアリン酸ブチル、オレイン酸プロピル、モノステアリン酸グリセリド、ジステアリン酸グリセリド、ペンタエリスリトールテトラペヘネート等の高級脂肪酸と単価又は多価低級アルコールとのエステルワックス類；ジステレングリコールモノステアレート、ジプロピレングリコールジステアレート、ジステアリン酸ジグリセリド、テトラステアリン酸トリグリセリド等の高級脂肪酸と多価アルコール多量体とからなるエステルワックス類；ソルビタンモノステアレート等のソルビタン高級脂肪酸エステルワックス類；コステリルステアレート等のコレステロール高級脂肪酸エステルワックス類などを挙げることができる。また、これらの離型剤は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用して用いてもよい。

【0051】前記離型剤の融点は、トナーの保存性を確保する観点から、30℃以上が好ましく、40℃以上がより好ましく、50℃以上が特に好ましい。また、トナー一定性を確保する観点から、150℃以下が好ましく、140℃以下がより好ましく、130℃以下が特に好ましい。融点が30℃を下回ると、定着像表面へのワックスの染み出しが生じ易くなり、定着画像のべたつき感が生ずる。また、150℃を超えると、トナー中で離型剤が溶解し難くなるために、離型効果が小さくなる。

【0052】本発明では、離型剤の存在位置をトナーの表面近傍に制御されているため、トナーにおける離型剤の含有量を少量に抑えることができ、また少量であっても離型剤の効果を十分に発揮させることができるのである。トナー中の離型剤の含有量は、0.1～50重量%の範囲が好ましく、0.5～40重量%の範囲がより好ましく、1～30重量%の範囲が特に好ましい。離型剤の含有量が0.1重量%を下回ると、離型効果が十分でなく、高温定着時にトナーが定着ロールに付着する、いわゆるオフセットが生じやすくなり、50重量%を超え

ると、凝集時に遊離する離型剤が増加したりトナーが脆くなり、現像機内で攪拌されてトナー粒子が粉砕され易くなる。

【0053】分散液中の離型剤の平均粒径は2μm以下が好ましく、0.1～2μmの範囲がより好ましい。平均粒径が2μmを超えると、最終的に得られる静電荷像現像用トナーの粒度分布が広がったり、遊離粒子が発生し易くなり、トナーの性能や信頼性の低下を招き易くなる。平均粒径を前記範囲内に調整することにより、トナー粒子間の組成の偏在を抑制することができ、トナーの性能や信頼性のバラツキを小さくできるという利点がある。なお、前記平均粒径は、例えばレーザー回折式粒度分布測定機や、遠心式粒度分布測定機などを用いて測定することができる。

【0054】なお、離型剤として用いるワックス類は、水等の水系媒体中にイオン界面活性剤、高分子酸、高分子塩基等の高分子電解質と共に分散させ、融点以上に加熱し、強い煎断力を印加可能なホモジナイザーや圧力吐出型分散機を用いて処理すると、容易に2μm以下の離型剤微粒子に分散させることができる。なお、樹脂微粒子の樹脂と着色剤と離型剤の組み合わせに特別な制限はなく、目的に応じて適宜自由に選択して用いることができる。

【0055】本発明では、樹脂微粒子分散液、着色剤分散液、離型剤分散液などに必要に応じて、内添剤、帯電制御剤、無機微粒子、有機微粒子、滑剤、研磨材などの微粒子を添加することが可能である。添加方法は、樹脂微粒子分散液、着色剤分散液、離型剤分散液中に前記微粒子を分散させてもよいし、樹脂微粒子分散液、着色剤分散液、離型剤分散液などを混合したる混合液中に、前記微粒子を分散させてる分散液を添加して混合してもよい。

【0056】前記内添剤としては、例えば、フェライト、マグネタイト、還元鉄、コバルト、マンガ、ニッケル等の金属、合金、又はこれら金属を含有する化合物などの磁性体などを挙げることができる。

【0057】前記帯電制御剤としては、例えば、4級アモニウム塩化合物、ニグロシン系化合物や、アルミニウム、鉄、クロムなどの錯体からなる染料、トリフェニルメタン系原料などを挙げることができる。なお、本発

明における帯電制御剤の添加は、凝集時、付着時、融合時などの安定性に影響するイオン強度を制御する目的や、廃水汚染を減少する目的で添加される。この帯電制御剤は水に溶解し難い素材のものが好ましい。

【0058】前記無機微粒子としては、例えば、シリカ、チタニア、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸三カルシウム、酸化セリウム等、通常トナー表面の外添剤を使用することができる。前記有機微粒子としては、例えば、ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂等、通常トナー表面の外添剤を使用することができる。なお、これらの無機微粒子や有機微粒子は、流動性助剤、クリーニング助剤等として使用することができる。

【0059】前記滑剤としては、例えば、エチレンビスステアリン酸アミド、オレイン酸アミド等の脂肪酸アミド、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなどの脂肪酸金属塩等を挙げることができる。前記研磨剤としては、例えば、シリカ、アルミナ、酸化セリウムなどを挙げることができる。

【0060】前記の内添剤、帯電制御剤、無機微粒子、有機微粒子、滑剤、研磨材などの微粒子の平均粒径は1μm以下、好ましく0.01～1μmの範囲が適当である。平均粒径が1μmを超えると、最終的に得られる静電荷像現像用トナーの粒度分布が広がったり、遊離粒子が発生してトナーの性能や信頼性の低下を招き易くなる。平均粒径を前記の範囲内に調整することにより、トナー間の成分の偏在が減少し、トナーにおける分散が良好になり、トナーの性能や信頼性のバラツキを抑制することができる。なお、前記平均粒径は、例えばレーザー回折式粒度分布測定機や、遠心式粒度分布測定機等を用いて測定することが可能である。上記のその他の微粒子は、本発明の目的を阻害しない範囲であれば適宜に添加することができるが、一般的には極少量であり、具体的には0.01～5重量%の範囲、好ましくは0.5～2重量%の範囲が適当である。

【0061】樹脂微粒子の分散液、着色剤分散液、離型剤分散液及びその他の微粒子分散液に用いる分散媒は、例えば水系媒体などを挙げることができる。水系媒体としては、例えば、蒸留水、イオン交換水等の水、アルコールなどが挙げられる。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0062】前記水系媒体は界面活性剤を予め添加混合して使用することが好ましい。この界面活性剤は、樹脂微粒子、着色剤、離型剤微粒子などを水系媒体中で安定化させ、分散液の保存性を向上させるとともに、凝集工程における凝集粒子の安定性や、付着工程における付着粒子の安定性にも寄与する。

【0063】前記界面活性剤としては、例えば、硫酸エステル系、スルホン酸塩系、リン酸エステル系、せっけん系等のアニオン界面活性剤；アミン塩型、4級アモニ

ニウム塩型等のカチオン界面活性剤；ポリエチレングリコール系、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物系、多価アルコール系等の非イオン系界面活性剤などが挙げられる。これらの中でもイオン性界面活性剤が好ましく、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤がより好ましい。

【0064】本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法において、樹脂微粒子分散液、着色剤分散液及び離型剤分散液に用いる前記界面活性剤の極性は同一であっても問題はないが、前記樹脂微粒子分散液と前記着色剤分散液とに含有される界面活性剤の極性と前記離型剤分散液に含有される界面活性剤の極性を異ならせることにより、遊離離型剤を減少させることができ、また、その後の付着工程における遊離粒子を減少させることができるので有利である。

【0065】一般的にはアニオン性界面活性剤は分散力が強く、樹脂微粒子及び着色剤を分散させるのに優れているため、離型剤を分散させる界面活性剤はカチオン性界面活性剤を用いる方が有利である。前記アニオン性界面活性剤又はカチオン性界面活性剤は非イオン性界面活性剤を併用することが好ましい。前記界面活性剤は1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0066】前記アニオン性界面活性剤の具体例としては、ラウリン酸カリウム、オレイン酸ナトリウム、ヒマシ油ナトリウム等の脂肪酸セッケン類；オクチルサルフェート、ラウリルサルフェート、ラウリエーテルサルフェート、ノニルフェニルエーテルサルフェート等の硫酸エステル類；ラウリルスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、トリイソプロピルナフタレンスルホネート、ジブチルナフタレンスルホネートなどのアルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ナフタレンスルホネートホルマリン縮合物、モノオクチルスルホサクシネート、ジオクチルスルホサクシネート、ラウリン酸アミドスルホネート、オレイン酸アミドスルホネート等のスルホ塩類；ラウリルホスフェート、イソプロピルホスフェート、ノニルフェニルエーテルホスフェート等のリン酸エステル類；ジオクチルスルホコハク酸ナトリウムなどのジアルキルスルホコハク酸塩類、スルホコハク酸ラウリル2ナトリウム等のスルホコハク酸塩類などが挙げられる。

【0067】前記カチオン性界面活性剤の具体例としては、ラウリアルミン塩酸塩、ステアリルアミン塩酸塩、オレイルアミン酢酸塩、ステアリルアミン酢酸塩、ステアリルアミノプロピルアミン酢酸塩等のアミン塩類；ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジラウリルジメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルアンモニウムクロライド、ラウリルジヒドロキシエチルメチルアンモニウムクロライド、オレイルビスポリオキシエチレンメチルアンモニウムクロライド、ラウリルアミノプロピ

ルジメチルエチルアンモニウムエトサルフェート、ラウロイルアミノプロピルジメチルヒドロキシエチルアンモニウムパークロレート、アルキルベンゼンジメチルアンモニウムクロライド、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩類などが挙げられる。

【0068】前記非イオン性界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンオクチルエーテル、ポリオキシエチレンラウリエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のアルキルフェニルエーテル類；ポリオキシエチレンラウレート、ポリオキシエチレンステアレート、ポリオキシエチレンオレート等のアルキルエステル類；ポリオキシエチレンラウリルアミドエーテル、ポリオキシエチレンステアリルアミドエーテル、ポリオキシエチレンオレイルアミドエーテル、ポリオキシエチレン大豆アミドエーテル、ポリオキシエチレン牛脂アミドエーテル等のアルキルアミン類；ポリオキシエチレンラウリン酸アミド、ポリオキシエチレンステアリン酸アミド、ポリオキシエチレンオレイン酸アミド等のアルキルアミド類；ポリオキシエチレンヒマシ油エーテル、ポリオキシエチレンナタネ油エーテル等の植物油エーテル類；ラウリン酸ジエタノールアミド、ステアリン酸ジエタノールアミド、オレイン酸ジエタノールアミド等のアルコールアミド類；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート等のソルビタンエステルエーテル類などが挙げられる。

【0069】各分散液における前記界面活性剤の含有量は、本発明を阻害しない範囲であれば適宜に選択することができるが一般的には少量である。具体的には0.01～10重量%の範囲、好ましくは0.05～5重量%の範囲、より好しくは0.1～2重量%の範囲が適当である。含有量が0.01重量%を下回ると、樹脂微粒子分散液、着色剤分散液、離型剤分散液などの分散が安定性を失い、凝集を生じたり、また凝集時に各粒子間の安定性が異なるため、特定粒子の遊離が生ずるなどの問題がある。また、10重量%を超えると、粒子の粒度分布が広くなったり、また粒径の制御が困難になるなどの理由から好ましくない。

【0070】前記樹脂微粒子分散液は、その調製方法について特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば以下のように調製する。前記樹脂微粒子を構成する樹脂が、ビニル基を有するエステル類、ビニルトリール類、ビニルエーテル類、ビニルケトン類等のビニル単量体の単独重合体又は共重合体（ビニル系樹脂）である場合には、ビニル系単量体をイオン性界面活

10

20

30

40

50

性剤中で乳化重合やシード重合等を行なうことによって、ビニル単量体の単独重合体又は共重合体（ビニル系樹脂）の樹脂微粒子をイオン性界面活性剤に分散してなる分散液を調製することができる。

【0071】前記樹脂微粒子を構成する樹脂が、ビニル単量体の単独重合体又は共重合体以外の樹脂である場合には、前記樹脂が水への溶解度が比較的低い油性溶剤に溶解するものであればその油性溶剤に溶解し、その溶解物を前記イオン性界面活性剤と高分子電解質とともに水中に添加して、ホモジナイザー等の分散機を用いて微粒子分散させた後、加熱ないし減圧して前記油性溶剤を蒸散させ、樹脂微粒子分散液を調製することができる。

【0072】前記着色剤分散液は、例えば、着色剤を前記界面活性剤等の水系媒体に分散させることにより調製することができる。前記離型剤分散液は、例えば、離型剤を前記イオン性界面活性剤、高分子塩基、高分子塩基等の高分子電解質と共に水中に分散させ、これを融点以上に加熱しながら、ホモジナイザーや圧力吐出型分散機を用いて強い剪断力をかけることにより、離型剤を微粒子化させて分散液を調製することができる。前記その他の成分の微粒子を分散させてなる分散液は、例えば、前記微粒子を前記界面活性剤等の水系媒体に分散させることにより調製することができる。

【0073】前記樹脂微粒子分散液、前記着色剤分散液、前記離型剤分散液などに、その他の成分の微粒子を添加して複合粒子の分散液を調製するときには、例えば、複合粒子の成分を溶剤中に溶解分散した後、適当な分散剤と共に水中に分散し、加熱ないし減圧して前記溶剤を蒸散させる方法や、乳化重合やシード重合によって作製されたラテックス表面に機械的剪断力や電気的吸引力で固定化して複合粒子を調製することができる。これらの方法は、着色剤等の遊離を抑制したり、静電荷像現像用トナーの帯電性の着色剤依存性を改善することにより有効である。

【0074】前記分散手段は特に制限されることはないが、例えば、回転剪断型ホモジナイザーやメディアを有するボールミル、サンドミル、ダイノミルなど公知の分散装置を使用することができる。

【0075】本件の請求項3の発明にかかる凝集粒子は、例えば、次のようにして調製される。

①イオン性界面活性剤を添加混合した水系媒体を含む第一分散液（樹脂微粒子分散液及び着色剤分散液、必要に応じて、離型剤分散液を少なくとも1種）に、前記イオン性界面活性剤と反対極性のイオン性界面活性剤を添加して凝集させる方法、②上記①の方法において、反対極性のイオン性界面活性剤を溶液として添加して凝集させる方法、③アニオン性、カチオン性それぞれの溶液中に樹脂微粒子と着色剤を分散させて凝集させる方法である。この混合液を攪拌手段を用いて攪拌すると、イオン性界面活性剤の作用により、分散液中で樹脂微粒子など

が凝集して凝集粒子が形成され、凝集粒子分散液が得られる。なお、前記攪拌手段は特に制限されず、目的に応じて公知の攪拌装置の中から適宜選択することができる。

【0076】この凝集粒子分散液中に、離型剤分散液、又は、離型剤及び樹脂微粒子を含有する分散液を添加すると、離型剤微粒子層、又は離型剤微粒子を含有する樹脂微粒子層が前記凝集粒子の表面に形成される。この離型剤を含有する分散液のイオン性界面活性剤は、反対極性のイオン性界面活性剤を用いる。

【0077】凝集粒子を形成する場合は、添加される側の分散液に含まれるイオン性界面活性剤と、添加する側に含まれるイオン性界面活性剤とを反対の極性にかつ、その極性のバランスを予めずらしておき、このバランスのずれを補填して凝集させることが好ましい。一般に、樹脂微粒子を構成する樹脂、着色剤、離型剤などの種類、その極性などによっては、凝集や付着が困難になる場合があり、凝集時や付着時に特定の材料粒子が遊離して、所望のトナー組成が得られないこともある。

【0078】具体的には、通常のトナーに使用されるポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系の離型剤は、極性が小さく、かつ樹脂微粒子の樹脂との相溶性が極めて乏しいため、凝集粒子に離型剤微粒子を付着する時に、離型剤微粒子が遊離しやすい。遊離した離型剤の量が多くなると、トナー本来の諸特性が損なわれる上、遊離した離型剤が現像時に現像機から溢れて、現像機内に汚染したり、遊離した離型剤が現像機内で機械的ストレスを受けて破壊されたり、現像スリပ်にフィルムングしてしまう等の問題が生ずるおそれがある。

【0079】しかし、凝集は界面活性剤の極性（アニオン/カチオン）の差により生ずるので、極性の差がなくなると、後から追加した微粒子を付着させることはできない。それ故、凝集の段階では極性のバランスをずらすことにより、後から追加した粒子の付着を円滑にする。このように凝集粒子を形成し、追加微粒子を付着することにより、上記の問題を回避することができる。例えば、樹脂微粒子分散液と着色剤分散液の極性が同じであっても、反対極性の界面活性剤を加えることにより、樹脂微粒子と着色剤を均一に含有する凝集粒子を得ることができる。

【0080】本件の請求項4の発明にかかる凝集粒子は、例えば、次のようにして調製される。即ち、イオン性界面活性剤を添加混合した水系媒体を含む第一分散液（樹脂微粒子分散液及び着色剤分散液、必要に応じて、離型剤分散液を少なくとも1種）に、2価以上の電荷を有する無機金属塩を添加して凝集させ、凝集粒子分散液を得る方法である。

【0081】前記凝集工程で用いる凝集剤は、2価以上の電荷を有する無機金属塩の重合体であって、前記凝集工程の分散液に溶解するものを使用することができる。

前記無機金属塩を構成する金属元素は、周期律表（長周期律表）における 2A, 3A, 4A, 5A, 6A, 7A, 8, 1B, 2B, 3B 族に属する 3 価以上の電荷を有するものである。具体的には、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、塩化バリウム、塩化マグネシウム、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウムなどの金属塩、及び、ポリ塩化アルミニウム、ポリ水酸化アルミニウム、多硫化カルシウム等の無機金属重合体などを上げることができる。中でも、アルミニウム塩およびその重合体が好適である。一般的に、よりシャープな粒度分布を得るためには、無機金属塩の価数が 1 価より 2 価、2 価より 3 価以上で、同じ価数のときにも重合タイプの無機金属重合体の方がより適している。

【0082】前記凝集剤の添加量は、本発明を阻害しない範囲であれば特に限定されるものではないが、具体的には、分散液に対して 0.1～10 重量%、好ましくは 0.05～5 重量%、より好ましくは 0.1～2 重量%の範囲である。添加量が 0.01 重量%を下回ると、樹脂微粒子分散液、着色剤分散液、離型剤分散液等の分散液が不安定になり、その結果、凝集を生じたり、また、凝集時に各粒子間の安定性が異なるため、特定粒子の遊離が生ずるなどの問題がある。また、10 重量%を超えると、凝集粒子の粒度分布が広くなったり、粒子径の制御が困難になる。

【0083】前記の凝集工程で形成される凝集粒子の平均粒径は、特に限定されないが、通常は最終品である静電荷像現像用トナーの平均粒径と同じ程度になるように制御するのがよい。この粒径制御は、例えば、凝集温度と前記重合・攪拌の条件とを適宜選択することにより容易に行うことができる。このようにして静電荷像現像用トナーとほぼ同じ平均粒径を有する凝集粒子が形成され、該凝集粒子を分散させてなる凝集粒子分散液が得られる。この凝集粒子分散液中の凝集粒子の含有量は 40 重量%以下が適当である。なお、この凝集粒子を「母凝集粒子」と呼ぶこともある。

【0084】離型剤微粒子等の付着工程は、凝集粒子分散液中に、離型剤微粒子を分散させてなる離型剤分散液、及び/又は、前記離型剤分散液と種々の微粒子を分散させてなる微粒子分散液とを添加混合して、凝集粒子表面に離型剤微粒子、種々の微粒子などを付着させる離型剤層の形成する付着工程である。前記微粒子としては、例えば、前記樹脂微粒子、前記着色剤微粒子及びその他の微粒子を挙げることができ、これらの微粒子を分散した分散液は 1 種単独で使用してもよく、2 種以上を併用して用いてもよい。

【0085】離型剤微粒子等の凝集粒子表面への付着は、凝集粒子分散液に前記微粒子分散液を添加混合して行うが、添加混合方法は特に制限されることはなく、例えば、徐々に連続的に添加混合してもよく、複数回に分割して段階的に行ってもよい。このように前記微粒子を

追加的に添加混合することは、微小な粒子の発生を抑制するだけでなく、既に添加されている離型剤微粒子のうち、遊離している微粒子をも同時に凝集粒子表面に付着させる効果があり、得られるトナーの粒度分布をシャープにすることができる。また、トナー表面から内部に向けて組成や物性を段階的に変化させることも可能であり、特に、トナー内部における離型剤層の位置や層厚などを変化させることもでき、トナーの構造を容易に制御することができる。

【0086】また、離型剤層は、ワックス等の離型剤を分散させてなる離型剤分散液を凝集粒子分散液に少なくとも 1 回添加混合し、凝集粒子表面に離型剤微粒子を付着させた後、樹脂微粒子分散液を添加混合して樹脂被膜用の樹脂微粒子を付着させて樹脂被膜の下に離型剤層を 1 層形成するが、離型剤分散液及び樹脂微粒子分散液を交互に添加混合することにより、2 層以上の離型剤粒子層を凝集粒子表面に付着することも可能であり、これらの付着粒子を後述の加熱融合すると、トナーの樹脂被膜の下に 1 層又は 2 層以上の離型剤層を形成することができ、その結果、トナー表面への離型剤の露出を抑制し、定着時には有効に離型機能を発揮させることができる。

【0087】融合工程を経たトナーの離型剤層の厚みは、添加する離型剤微粒子の粒径、添加量等に依存し、おおよそ添加時に形成される理論上の離型剤微粒子層の 1/2 程度の厚さになる。この厚みは透過型電子顕微鏡（TEM）等のトナーの断面分析より、容易に測定することが可能である。離型剤層の厚みは、0.01～2 μm の範囲、好ましくは 0.05～1 μm の範囲、より好ましくは 0.1～0.5 μm の範囲が本発明の効果を引き出す点で有効である。離型剤層が 0.01 μm より薄いと、定着時に定着像表面に染み出す離型剤量が不足して離型効果を十分に発揮させることができない。また、2 μm を超えると、離型剤を凝集粒子に付着させるときの付着量が大量になるため、凝集粒子表面への付着が不十分となり、遊離する離型剤の量が増加する。また、トナー中に含有される離型剤が多くなりすぎると、定着像の保存性、耐久性等に関係を生じるため好ましくない。

【0088】離型剤層のトナー粒子表面からの深さ（離型剤層の最外側表面までの深さ）は、トナー粒子表面の樹脂被膜の厚さにより決まる。樹脂被膜を形成するために添加する樹脂微粒子の粒径が大きいか、また添加量が多いほど樹脂被膜の厚さが増し、離型剤層の深さも深くなる。この深さの測定は、透過型電子顕微鏡（TEM）等の断面観察により容易に測定することができる。離型剤層は、トナー表面から 0.01～3 μm、好ましくは 0.05～1 μm、より好ましくは 0.1～0.7 μm の範囲にあることが、本発明の効果を発揮させるために有効である。0.01 μm より浅くとも、流動性

付与剤等の外添剤がトナー表面近傍の離型剤中に埋め込まれ、トナーの流動性等の外添剤の機能を低下させてしまう。また、 $3\mu\text{m}$ を超えると、定着時に離型剤がトナー表面に染みだしにくくなり、特に高温時にオフセットが生じ易くなる。なお、離型剤の深さは透過型電子顕微鏡 (TEM) 等の断面観察で求めた値の平均値を用いる。

【0089】樹脂被膜形成用の樹脂微粒子の付着工程は、離型剤微粒子等を凝集粒子表面に付着して離型剤層を形成した後に、付着粒子 (離型剤層を形成した凝集粒子) 分散液中に樹脂微粒子分散液を添加混合して付着粒子表面に樹脂微粒子をさらに付着させるものであり、後述の融合工程において加熱融合して、トナー粒子表面に樹脂被膜 (シエル) を形成するものである。前記添加混合の方法は、特に制限されることはないが、例えば、徐々に連続的に行ってもよいし、複数回に分けて段階的に行ってもよい。このように添加混合することにより、微小な粒子の発生を抑制し、既に添加されている粒度分布粒子のうち、遊離している離型剤粒子をも同時に凝集粒子の離型剤層表面に付着させる効果をも有するため、トナーの粒度分布をシャープにすることができる。また、得られる静電荷像現像用トナーは、表面から内部にかけての組成や物性を段階的に変化させることも可能である。特に、トナー内部の離型剤層の位置や厚層を変化させることができ、トナーの構造を容易に制御することができる。

【0090】この樹脂被膜は着色剤や離型剤等がトナー粒子表面に露出することを防止できる。その結果、離型剤は定着時にトナー表面に染みだし、離型機能を有効に発揮させることができる。また、着色剤は帯電性に影響を及ぼすが、樹脂被膜によりトナー粒子表面への露出が防止され、実質的には凝集粒子中に配置されるため、着色剤による帯電変動を抑制することができる。このことは、多色の静電荷像現像用トナーを製造するときに、着色剤の種類によりトナーの帯電特性に違いが生ずることを防止できる。また、この樹脂被膜を構成する樹脂として、ガラス転移点の高い樹脂を選択することにより、トナーの熱保存性と定着性とを両立させ、かつ帯電性に優れた静電荷像現像用トナーを製造することができる。

【0091】前記の樹脂被膜形成用樹脂微粒子の平均粒径は $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.01\sim 1\mu\text{m}$ の範囲が適当である。平均粒径が $1\mu\text{m}$ を超えると、最終的に得られる静電荷像現像用トナーの粒度分布が広くなり、遊離粒子が発生し、信頼性や性能低下を招きやすい。前記の平均粒径の範囲内の微粒子は、前記欠点がない上、微粒子による層構造の形成に遊離である。なお、前記平均粒径はマイクロトラックなどで測定することができる。

【0092】前記の樹脂被膜形成用樹脂微粒子がトナーに占める割合 (体積) は、トナーの体積分率に依存し、得られる静電荷像現像用トナーの体積の50%以下である

ことが好ましい。50%を超えると、離型剤層を備えた凝集粒子に付着せず、前記微粒子による新たな凝集粒子が生成するため、トナーの組成分布及び粒度分布の変動が著しくなり、所望の性能を得ることができない。

【0093】前記の樹脂被膜形成用樹脂微粒子の分散液において、樹脂微粒子を1種単独で分散させた分散液でもよいし、2種以上の微粒子を併用して分散させた分散液でもよい。樹脂微粒子は、母凝集粒子を生成するときに用いた樹脂微粒子を用いてもよい。併用する微粒子は、特に制限されることはないが、目的に応じて適宜選択することができる。前記微粒子の分散媒としては、例えば上記の水系媒体などを用いることができ、上記と同様に界面活性剤を1種以上添加しておくことが好ましい。

【0094】前記分散液における前記微粒子の含有量は、 $5\sim 60$ 重量%、好ましくは $10\sim 40$ 重量%の範囲が適当である。 $5\sim 60$ 重量%の範囲を外れると、静電荷像現像用トナーの内部から表面にかけての構造及び組成の制御が困難になることがある。前記分散液は、例えば、イオン界面活性剤等を添加混合して水系媒体に前記微粒子の少なくとも1種を分散させることにより調整する。また、乳化重合やシード重合により作製されたラテックス表面に機械的剪断や電気的吸着により固定化して調整することができる。

【0095】トナー表面の樹脂被膜を構成する樹脂のガラス転移点が、トナー内部に存在する樹脂のガラス転移点と比較して高くなるように選択すると、トナーの保存性や流動性と、最低定着温度とを両立させることが可能になる。また、高分子側の樹脂被膜の樹脂の分子量大きくし、溶融状態の弾性を高めると、高温時におけるヒートロールへのオフセットを防止することが可能となる。したがって、特にヒートロールへのオイル塗布を行わない定着システムにおいて極めて有効な手段である。

【0096】また、トナー粒子表面被膜 (最外殻) の樹脂の分子量を、凝集粒子中の樹脂の分子量より小さくすると、得られるトナー粒子の表面の平滑性が高まるため、流動性、転写性の向上に有利である。なお、前記微粒子を2種類以上併用する場合はそれらの樹脂の分子量の平均値を意味する。

【0097】トナー表面被膜の樹脂の分子量と、トナー内部の凝集粒子の樹脂の分子量とが極端に異なる場合は、コア部の樹脂と被膜の樹脂との接着力が低くなることがある。離型剤層を貫通してコア部の樹脂と被膜の樹脂を直接接合させる場合は上記の接着力について考慮する必要がある。一般にトナーには現像機内で攪拌され、キャリアと混合されて機械的ストレスを受けると破壊され易い。そこで、トナーのコア部の樹脂と樹脂被膜の樹脂の中間程度の分子量及び/又はガラス転移点を有する樹脂微粒子を、凝集粒子にまず付着させ、次に、樹

脂被膜用の樹脂微粒子を付着させることによってトナー粒子の破壊を防止することができる。

【0098】なお、離型剤を含めた微粒子分散液を複数回に分割して段階的に添加混合すると、凝集粒子表面に前記微粒子による層が段階的に積層され、トナーの内部から外部にかけてトナー構造を変化させたり、組成勾配を持たせることができる。しかも、微粒子分散液を複数回にわたって添加混合すると、融合時の温度分布をシャープに維持することができ、粒径の変動を抑えられる。また、融合時の粒子の安定性を高めるための界面活性剤や、塩基又は酸等の安定剤の添加を不要にしたり、それらの添加量を最小限に抑制することができ、品質の改善やコストの削減を可能とする。

【0099】凝集粒子に前記微粒子を付着させる条件は、以下の通りである。付着温度は、凝集粒子中の樹脂のガラス転移点より低く室温までの温度範囲が好ましい。ガラス転移点より低い温度に加熱すると、凝集粒子と微粒子が付着し易くなり、形成される付着粒子が安定しやすくなる。

【0100】付着処理時間は、付着温度に依存するため一概に規定することはできないが、通常5分から2時間程度である。なお、付着操作は、凝集粒子と前記微粒子とを含有する分散液は静置されていてもよいし、ミキサー等により穏やかに攪拌されていてもよい。後者の方が均一な付着粒子を形成できるので有利である。

【0101】本発明において、付着工程は一回でもよいし、複数回であってもよい。前者の場合は前記凝集粒子の表面に前記微粒子（追加粒子）による層が1層のみ形成されるのに対し、後者の場合は微粒子分散液を2種類以上用意しておけば、前記凝集粒子の表面にこれらの微粒子分散液に含まれる追加粒子による層を積層することができ、複雑でかつ精密な階層構造を有する静電荷現像用トナーを得ることができ、該トナーに所望の機能を付与することができる。

【0102】付着工程を複数回行う場合は、前記の母凝集粒子に対して最初に付着させる微粒子（追加粒子）と、その後付着させる微粒子（追加粒子）とは、いかなる組み合わせであってもよく、静電荷現像用トナーの用途に応じて適宜選択することができる。付着工程を複数回行う場合は、前記微粒子分散液を添加混合する毎に、凝集粒子中の樹脂のガラス転移温度より低い温度で加熱することが好ましく、加熱温度は段階的に上昇させることが好ましい。この加熱によって付着粒子を安定化させることができ、遊離微粒子の発生を抑制することができる。

【0103】以上の付着工程において、前記微粒子を適宜選択することにより、所望の特性を有する静電荷現像用トナーを自由に設計し、製造することができる。なお、この付着粒子中における着色剤の分布は、最終的にトナー粒子における着色剤の分布と異なるため、付着粒子

における着色剤の分散を細かくしかつ均一にすることがトナーの発色性を向上させるために好ましい。そのためには、着色剤を凝集粒子中に添加するだけではなく、離型剤層へも添加することが望ましい。

【0104】前記融合工程は、前記付着粒子を加熱して融合・合一してトナー粒子を形成する工程である。前記融合工程の加熱温度は、凝集粒子中の樹脂、及び付着工程で添加される被膜用樹脂のガラス転移点以上の温度が必要であり、かつ離型剤が融合する温度で加熱する必要がある。具体的には、この加熱温度は離型剤の融点より20℃低い温度を基準としてその温度以上に加熱する必要があるが、好ましくは離型剤の融点より10℃低い温度以上、より好ましくは離型剤の融点以上の温度で付着粒子を加熱することが望ましい。加熱温度が離型剤の融点より20℃以下低い温度で加熱すると、離型剤粒子同士を効果的に融合させることができず、離型剤層を形成することができない。なお、加熱温度の上限は、前記樹脂の分解温度を下回ればよい。したがって、前記加熱温度は樹脂の種類に応じて異なり、一概に規定することはできないが、樹脂のガラス転移点温度又は離型剤融点より20℃低い温度から180℃の範囲の温度が適当である。前記加熱温度の選択により、得られるトナー粒子の形状を不定形から球形まで任意に制御することができる。なお、前記加熱はそれ自体公知の加熱装置・器具を用いて行うことができる。前記融合時間は、加熱温度が高ければ短時間で足り、加熱温度が低ければ長時間が必要になるが、一般的には30分～10時間程度である。

【0105】本発明の融合工程を終了したトナー粒子は適宜の条件で洗浄、乾燥することができる。なお、得られたトナー表面には、必要に応じてシリカ、アルミナ、チタニア、炭酸カルシウム等の無機微粒子や、ビニル系樹脂、ポリエーテル樹脂、シリコン樹脂等の樹脂微粒子を乾燥状態で剪断力を印加して添加してもよい。これらの無機微粒子や樹脂微粒子は流動性助剤やクリーニング助剤等の外添剤として機能する。

【0106】本発明の静電荷現像用トナーの製造方法によれば、トナーの製造中に微粉が発生しないため、混練粉砕法や懸濁重合法における微粉除去操作を不要とし、製造工程を簡素化する利点がある。また、樹脂粒子、着色剤及び離型剤を均一に分散した状態で凝集し、付着し、融合できるため、静電荷現像用トナーの組成を均一に制御することが可能である。また、離型剤のように疎水性の高い材料をトナー粒子の内部に選択的に存在させることが可能となるため、トナー粒子表面に露出する離型剤量を大幅に減少させることができる。

【0107】本発明で用いる樹脂の重量平均分子量（ $M_w$ ）と数平均分子量（ $M_n$ ）はゲルパーミューションクロマトグラフィーで測定した。重量平均分子量（ $M_w$ ）と数平均分子量（ $M_n$ ）との比（ $M_w/M_n$ ）で表され

る分子量分布は、2〜30が好ましく、2〜20がより好ましく、2〜15が特に好ましい。前記比(Mw/Mn)で表される分子量分布が30を超えると、定着画像の透明性、平滑性、混色性を十分に確保できなくなり、特にフィルム上に静電荷像現像用トナーを現像・定着させたときに、光の透過により映し出される画像が不鮮明で暗い画像になるか、不透明で発色しない投影画像となる。また、前記比(Mw/Mn)が2未満であると、高温定着時におけるトナーの粘度低下が顕著になり、オフセットが発生し易くなる。一方、前記比(Mw/Mn)で表される分子量分布を前記数値範囲内に調整すると、定着画像の透明性、平滑性、混色性を確保できる上、高温定着時におけるトナーの粘度低下を抑制し、オフセットの発生を効果的に防止することができる。

【0108】本発明のトナーの体積平均粒径D<sub>50</sub>は2〜9 $\mu$ m、好ましく3〜8 $\mu$ mが適当である。平均粒径が2 $\mu$ mを下回ると、帯電性が不十分になり易く、現像性が低下するおそれがある。平均粒径が9 $\mu$ mを超えると、画像の解像性が低下する場合がある。

【0109】本発明の静電荷像現像用トナーの帯電量は10〜40 $\mu$ C/gの範囲、好ましく15〜35 $\mu$ C/gの範囲が適当である。10 $\mu$ C/gを下回ると、背景部汚れが発生し易くなり、40 $\mu$ C/gを超えると、画像濃度が低下し易くなる。夏場(30℃、90%RH)における帯電量と冬場(10℃、10%RH)における帯電量との比率は0.5〜1.5の範囲が好ましく、0.7〜1.3の範囲がより好ましい。この比率が前記の範囲を外れると、トナーの環境依存性が強くなり、帯電性の不安定になり、実用上好ましくない。

【0110】このようにして得た静電荷像現像用トナーは、帯電性、現像性、転写性、定着性、クリーニング性などの諸特性、特に画像における平滑性、透明性、混色性、発色性が優れており、また、環境条件の影響が少なく、前記諸特性を安定して発揮できるので信頼性が高い。また、前記静電荷像現像用トナーは、混練粉砕法等により製造される場合と異なり、凝集融合法で製造されるため、平均粒径を小さくすることができ、しかもその粒度分布をシャープにすることができる。

【0111】本発明の静電荷像現像剤は、前記の静電荷像現像用トナーを含有することの外は特に制限はなく、目的に応じて任意に成分組成を選択することができる。単独で用いて一成分系の静電荷像現像剤として調製してもよいし、キャリアと組み合わせて二成分系の静電荷像現像剤として調製してもよい。ここで用いるキャリアは特に制限されることなく、それ自体公知のキャリアを用いることができる。例えば、特開昭62-39879号公報、特開昭56-114611号公報等に記載された樹脂被覆キャリア等の公知のキャリアを使用することができる。

【0112】前記キャリアの具体例として樹脂被覆キャ

リアを次に説明する。キャリアの核体粒子としては、通常の鉄粉、フレイト、マグネタイト造型物などを使用でき、その体積平均粒径D<sub>50</sub>は30〜200 $\mu$ mの範囲が適当である。

【0113】核体粒子の被覆樹脂としては、例えば、スチレン、バラクロースチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のスチレン類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸メチル、メタクリル酸、n-プロピルメタクリル酸ラウリルメタクリル酸2-エチルヘキシル等の $\alpha$ -メチレン脂肪族モノカルボン酸類、ジメチルアミノエチルメタクリレート等の含窒素アクリル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のビニルニトリル類、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン等のビニルピリジン類、ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類、エチレン、プロピレン等のオレフィン類、弗化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン等のビニル系フッ素含有モノマー等の単独重合体、又は2種類以上のモノマーからなる共重合体、メチルシリコン、メチルフェニルシリコン等のシリコン類、ビスフェノール、グリコール等を含有するポリエステル類、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂等が挙げられる。これらの樹脂は1種単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。被覆樹脂の使用量は、核体粒子100重量部に対して0.1〜10重量部の範囲、好ましくは0.5〜3.0重量部の範囲が適当である。

【0114】キャリアの製造には、加熱型ニーダー、加熱型ヘンシェルミキサー、UMミキサーなどを使用することができ、必要に応じて、さらにリサイクル工程を付加することができる。リサイクル工程はクリーニング工程で回収したトナーをトナー画像形成工程に戻すものである。このリサイクル工程を含む画像形成方法は、トナーリサイクルシステムタイプのコピー機、ファクシミリ機等の画像形成装置を用いて実施することができる。また、クリーニング工程を省略し、現像と同時にトナーを回収するリサイクルシステムにも適用することができる。前記の各工程はそれぞれ自体一般的な工程であり、例えば特開昭56-40868号公報、特開昭49-91231号公報等に記載されている。なお、本発明の画像形



成方法は公知のコピー機、ファクシミリ機等の画像形成装置に適用することができる。

#### 【0116】

【実施例】以下、本発明を実施例により詳述するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。なお、以下の記載において、「部」は重量部を意味する。

【0117】トナーの平均粒径 $D_{50}$ 及び体積平均粒度分布指標 $GSD_v$  ( $D_{90}/D_{10}$ ) はコーンカウンター (コーンカウンター製、TA2型) を用いて測定した。また、樹脂微粒子、着色剤微粒子及び離型剤微粒子の平均粒径は、レーザー回折式粒度分布測定装置 (堀場製作所製、LA-700) で測定した。凝集粒子中の樹脂及び樹脂被膜用の樹脂分子重量及び分子重量分布は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ (東ソー製、HLC-8120GPC) を用いて測定した。

【0118】樹脂微粒子のガラス転移点は、示差走査熱量計 (島津製作所製、DSC-50) を用い、昇温速率

—樹脂微粒子分散液 (1) の調製—  
スチレン  
アクリル酸ブチル  
アクリル酸  
ドデシルメルカプタン  
四臭化炭素

前記成分 (いずれも和光純薬社製) を予め混合して溶解し、溶液を調整しておき、非イオン性界面活性剤 (三洋化成社製、ノニボール 8、5) 8部及びアニオン性界面活性剤 (第一工業製薬社製、ネオゲンSC) 7部をイオン交換水 58.5部に溶解した界面活性剤溶液をフラスコに収容し、前記溶液をフラスコに投入し、分散させて乳化し10分間ゆっくりと混合しながら、さらに過硫酸アンモニウム (和光純薬社製) 3部を溶解したイオン交換水 50部を投入し、窒素置換を行なった後、フラスコ内※

—樹脂微粒子分散液 (2) の調製—  
スチレン  
アクリル酸ブチル  
アクリル酸メチル  
アクリル酸  
ドデシルメルカプタン  
四臭化炭素

前記成分 (いずれも和光純薬社製) を予め混合して溶解し、溶液を調整しておき、非イオン性界面活性剤 (三洋化成社製、ノニボール 8、5) 2部及びアニオン性界面活性剤 (第一工業製薬社製、ネオゲンRK) 2部をイオン交換水 58.6部に溶解した界面活性剤溶液をフラスコに収容し、前記溶液をフラスコに投入し、分散させて乳化し、10分間ゆっくりと混合しながら、さらに過硫酸アンモニウム (和光純薬社製) 2.5部を溶解したイオン交換水 50部を投入し、窒素置換を行なった後、フラスコ内※

—樹脂微粒子分散液 (3) の調製—

\*度3℃/分の条件下で測定した。トナー断面の評価は、透過型電子顕微鏡TEM装置 (日本電子 (株) 製、JEO L1010) を用いて、その倍率により離型剤層の層厚、離型剤層のトナー表面からの深さを測定した。また、トナーの形状係数SF1はルーゼックス画像解析装置 (ニコレ社製、LUZEXIII) を用いて測定した。

【0119】さらに、静電荷像現像剤の評価は、富士ゼロックス社製VIVACE400改造機を用いて画像形成を行い、得られた画像の画質 (画像の混色性に関する) 、背景部の汚れ、発色性 (画像の平滑性に関する) 及び透明性について目視で評価した。なお、前記の発色性はシアントナーによる紙への定着画像の原稿に対する色を評価したものであり、前記の透明性はシアントナーによる透明フィルム上の定着像の原稿に対する色を評価したものである。これらの評価結果は表1にまとめて

#### 【0120】

360部  
40部  
8部  
10部  
4部

※を攪拌しながら内容物が70℃になるまでオイルバスで加熱し、6時間そのまま乳化重合を継続した。その後、この反応液を室温まで冷却して樹脂微粒子分散液 (1) を調製した。次いで、この樹脂微粒子分散液 (1) の一部を80℃のオープン上に放置して水分を除去し、残留物の特性を測定したところ、平均粒径は150nm、ガラス転移点は58℃、重量平均分子量は23,000であった。

#### 【0121】

340部  
40部  
20部  
8部  
8部  
4部

★スコ内を攪拌しながら内容物が70℃になるまでオイルバスで加熱し、6時間そのまま乳化重合を継続した。その後、この反応液を室温まで冷却して樹脂微粒子分散液 (2) を調製した。次いで、この樹脂微粒子分散液 (1) の一部を80℃のオープン上に放置して水分を除去し、残留物の特性を測定したところ、平均粒径は510nm、ガラス転移点は60℃、重量平均分子量は27,000であった。

#### 【0122】

29	30
スチレン	330部
アクリル酸ブチル	70部
アクリル酸	8部
ドデシルメルカプタン	4部
四臭化炭素	4部
前記成分（いずれも和光純薬社製）を予め混合して溶解し、溶液を調整しておき、非イオン性界面活性剤（花王社製、エマルゲン840）8部及びアニオン性界面活性剤（日本油脂社製、ニューレックスペーストH）7部をイオン交換水585部に溶解した界面活性剤溶液をフラスコに収容し、前記溶液をフラスコに投入し、分散させて乳化し、10分間ゆっくりと混合しながら、さらに過硫酸アンモニウム（和光純薬社製）1部を溶解したイオン交換水50部を投入し、窒素置換を行なった後、フラ＊	* スコ内を攪拌しながら内容物が70℃になるまでオイルバスで加熱し、6時間そのまま乳化重合を継続した。その後、この反応液を室温まで冷却して樹脂微粒子分散液（3）を調製した。次いで、この樹脂微粒子分散液（3）の一部を80℃のオープン上に放置して水分を除去し、残留物の特性を測定したところ、平均粒径は150nm、ガラス転移点は55℃、重量平均分子量は44,000であった。
樹脂微粒子分散液（4）の調製—	【0123】
ポリエステル	200部
（ガラス転移点61℃、分子量26,000、三洋化成社製）	
テトラヒドロフラン（和光純薬社製）	400部
ポリエチレングリコール（和光純薬社製、#5000）	20部
イオン交換水	500部
前記成分を混合して溶解し、溶液を調整し、ローター・ステーター・タイプ・ホモジナイザー（IKA社製、ウルトラタラックス）により15分間分散させ、その後昇温して80℃で4時間放置した後、冷却し、平均粒径2※	※ 20nmの樹脂微粒子を分散させてなる樹脂微粒子分散液（4）を調製した。
着色剤分散液（1）の調製—	【0124】
フタロシアニン顔料（大日精化社製、PVFASTBLUE）	60部
アニオン界面活性剤（和光純薬社製）	2部
イオン交換水	300部
上記成分を混合して溶解させた後、ホモジナイザー（IKA社製、ウルトラタラックス）を用いて分散させ、平均粒径150nmの着色剤（フタロシアニン顔料）を分★	★ 散させてなる着色剤分散液（1）を調製した。
—離型剤微粒子分散液（1）の調製—	【0125】
パラフィンワックス	100部
（日本精細社製、HNP0190、融点90℃）	
アニオン界面活性剤（ライオン社製、リパール860K）	3部
イオン交換水	500部
上記成分を混合して溶解させた後、ホモジナイザー（IKA社製、ウルトラタラックス）を用いて分散させた後、圧力吐出型ホモジナイザーで分散処理し、平均粒径☆	☆ 190nmの離型剤微粒子（パラフィンワックス）を分散させてなる離型剤微粒子分散液（1）を調製した。
—離型剤微粒子分散液（2）の調製—	【0126】
ポリエチレンワックス	100部
（東洋ペトロライト社製、Polywax655、融点93℃）	
アニオン界面活性剤（竹本油脂社製、バイオニンA-45-D）	2部
イオン交換水	500部
上記成分を混合して溶解させた後、ホモジナイザー（IKA社製、ウルトラタラックス）を用いて分散させた後、圧力吐出型ホモジナイザーで分散処理し、平均粒径◆	◆ 320nmの離型剤微粒子（ポリエチレンワックス）を分散させてなる離型剤微粒子分散液（2）を調製した。
—離型剤微粒子分散液（3）の調製—	【0127】
グリセリンモノステアレート（日光ケミカルズ社製、融点75℃）	100部
アニオン界面活性剤（第一工業製薬社製、ネオゲンSC）	3部

## イオン交換水

500部

上記成分を混合して溶解させた後、ホモジナイザー（IKA社製、ウルトララックスT50）を用いて分散した後、圧力吐出型ホモジナイザーで分散処理し、平均粒径が400nmの離型剤微粒子（グリセリンモノステアレート\*

\*エステルワックス）を分散させてなる離型剤微粒子分散液（3）を調製した。

【0128】

（実施例1）

## -凝集粒子の調製-

樹脂微粒子分散液（1）

300部

着色剤分散液（1）

15部

カチオン性界面活性剤（花王社製、サニゾールB50）

3部

イオン交換水

500部

上記成分を丸型ステンレス製フラスコ中に収容し、ホモジナイザー（IKA社製、ウルトララックスT50）を用いて分散した後、加熱用オイルバスで47℃まで攪拌しながら加熱し、47℃で30分間保持して凝集粒子を形成した。得られた凝集粒子の一部を光学顕微鏡で観察したところ、凝集粒子の平均粒径は約4.4μmであった。

【0129】-離型剤微粒子の付着-

前記凝集粒子分散液中に、離型剤微粒子分散液（1）を緩やかに30部追加し、さらに47℃で30分間加熱攪拌して凝集粒子表面に離型剤微粒子を付着させた。得られた付着粒子の一部を光学顕微鏡で観察したところ、平均粒径が約4.8μmの離型剤付着粒子が形成されていた。

【0130】-表面被覆用樹脂微粒子の付着-

前記離型剤付着粒子分散液中に、樹脂微粒子分散液

（1）を穏やかに70部追加し、加熱用オイルバスの温度を上げて48℃で1時間保持して前記の離型剤付着粒子表面に樹脂微粒子を付着させた。得られた付着粒子の一部を光学顕微鏡で観察したところ、平均粒径が約5.4μmの樹脂微粒子付着粒子が形成されていた。

【0131】-付着粒子の融合-

アニオン性界面活性剤（第一工業製薬社製、ネオゲンSC）6部をイオン交換水24部に溶解させたアニオン性界面活性剤水溶液を調整し、前記樹脂微粒子付着粒子分散液に該界面活性剤水溶液を穏やかに添加した後、攪拌を継続しながら92℃まで加熱して5時間保持し、前記付着粒子を融合させた。その後、反応生成物をろ過し、イオン交換水で十分に洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させ、トナー粒子を得た。

【0132】得られたトナー粒子の平均粒径D<sub>50</sub>は5.※

（実施例2）

## -凝集粒子の調製-

樹脂微粒子分散液（1）

150部

着色剤分散液（1）

15部

カチオン性界面活性剤（花王社製、サニゾールB50）

2部

イオン交換水

500部

前記成分を丸型ステンレス製フラスコ中に収容し、ホモジナイザー（IKA社製、ウルトララックスT50）

※4μmであり、トナー中の離型剤の含有量は3.3重量%であった。また、TEMによりトナー粒子断面を観察したところ、平均でトナー表面から0.2μm付近の深さに、平均の厚みが0.1μmの離型剤層が形成されていた。また、トナーの体積平均粒度分布指標GSD<sub>v</sub>（D<sub>90</sub>/D<sub>50</sub>）が1.23であり、形状係数SF1は1.28であった。さらに、このトナー粒子を外添剤を添加せずに高温高湿環境（28℃、85%RH）、及び低温低湿環境（10℃、30%RH）にそれぞれ12時間放置した後、帯電量（μC/g）を測定したところ、高温高湿環境の帯電量（Q/M）は-2.4μC/g、低温低湿環境の帯電量は-2.8μC/gと良好な帯電特性を示した。得られたトナー粒子100部に対して、コロイダルシリカ（日本アエロジル社製、R972）1部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合することにより静電荷像現像用トナーを得た。

【0133】-静電荷像現像剤の作成-

フェライト粒子（パウダーテック社製、平均粒径50μm）100部とメチルメタクリレート樹脂（三菱レイヨン社製、分子量95000）1.5部を、トルエン500部と共に加圧式ニーダーに入れ、常温で15分間攪拌混合した後、減圧混合しながら70℃まで昇温してトルエンを留去し、その後冷却し、105μmの篩を用いて分級して樹脂被覆フェライトキャリアを得た。この樹脂被覆フェライトキャリアと、前記静電荷像現像用トナーとを混合し、トナー濃度が7重量%の二成分系静電荷像現像剤を作製した。この静電荷像現像剤を用いて前記の通り画像を形成して画質の評価を行った。結果は表1に記載した。

【0134】

を用いて分散させた後、加熱用オイルバス中で49℃まで攪拌しながら加熱し、49℃で30分間保持して凝集

粒子を形成した。その凝集粒子の一部を光学顕微鏡で観察したところ、凝集粒子の平均粒径は約4.6  $\mu\text{m}$ であった。

#### 【0135】—離型剤微粒子の付着—

前記の凝集粒子分散液に離型剤微粒子分散液(1)を緩やかに80部追加し、さらに49℃で30分間加熱攪拌を保持して凝集粒子表面に離型剤微粒子を付着させた。その付着粒子の一部を光学顕微鏡で観察したところ、平均粒径が約5.2  $\mu\text{m}$ の離型剤付着粒子が形成されていた。

#### 【0136】—表面被膜用樹脂微粒子の付着—

得られた離型剤付着粒子分散液中に、さらに樹脂微粒子分散液(1)を穏やかに150部追加し、加熱用オイルバスの温度を51℃に上げて2時間保持し、前記離型剤付着粒子表面に樹脂微粒子を付着させた。得られた付着粒子を光学顕微鏡で観察したところ、平均粒径が約5.7  $\mu\text{m}$ の樹脂微粒子付着粒子が形成されていた。

#### 【0137】—付着粒子の融合—

アニオン性界面活性剤(第一工業製薬社製、ネオゲンSC)10部をイオン交換水40部に溶解させたアニオン性界面活性剤水溶液を調整し、前記付着粒子分散液に該界面活性剤水溶液を穏やかに添加し、攪拌を継続させながら92℃まで加熱して5時間保持し、前記付着粒子を融合させた。その後、反応生成物をろ過し、イオン交換水で十分に洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させて\*

(実施例3)

#### —凝集粒子の調製—

樹脂微粒子分散液(1)

280部

着色剤分散液(1)

15部

カチオン性界面活性剤(花王(株)社製、サニゾールB50)

4部

イオン交換水

500部

前記成分を丸型ステンレス製フラスコ中に収容し、ホモジナイザー(1KA社製、ウルトラクソックスT50)を用いて分散させた後、加熱用オイルバス中で44℃まで攪拌しながら加熱し44℃で40分間保持して凝集粒子を形成した。得られた凝集粒子の一部を光学顕微鏡で観察したところ、凝集粒子の平均粒径は約5.0  $\mu\text{m}$ であった。

#### 【0141】—離型剤微粒子の付着—

前記凝集粒子分散液に離型剤微粒子分散液(1)を緩やかに40部追加し、さらに44℃で30分間加熱攪拌を保持して、凝集粒子表面に離型剤微粒子を付着させた。得られた付着粒子の一部を光学顕微鏡で観察したところ、平均粒径が約5.6  $\mu\text{m}$ の離型剤付着粒子が形成されていた。

#### 【0142】—表面被膜用樹脂微粒子の付着—

得られた離型剤付着粒子分散液中に、さらに樹脂微粒子分散液(2)を穏やかに50部追加し、加熱用オイルバスの温度を45℃に上げて1時間保持し、前記離型剤付着粒子表面に樹脂微粒子を付着させた。得られた付着粒

\* トナー粒子を得た。

【0138】得られたトナー粒子の平均粒径 $D_{50}$ は6.0  $\mu\text{m}$ であり、トナー中の離型剤の含有量は9.0重量%であった。また、TEMによりトナー粒子断面を観察したところ、平均でトナー表面から1.1  $\mu\text{m}$ 付近の深さに、平均の厚みが0.8  $\mu\text{m}$ の離型剤層が形成されていた。また、トナーの体積平均粒度分布指標 $GSD_v$ ( $D_{90}/D_{10}$ )が1.24であり、形状係数 $SF1$ は1.04であった。さらに、このトナー粒子を外添剤を添加せずに高温高湿環境(28℃、85%RH)、及び低温低湿環境(10℃、30%RH)にそれぞれ12時間放置した後、帯電量( $\mu\text{C/g}$ )を測定したところ、高温高湿環境の帯電量( $Q/M$ )は $-2.2 \mu\text{C/g}$ 、低温低湿環境の帯電量は $-2.4 \mu\text{C/g}$ と良好な帯電特性を示した。得られたトナー粒子100部に対して、コロイダルシリカ(日本アエロジル社製、R972)1部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合することにより静電荷像現像用トナーを得た。

#### 【0139】—静電荷像現像剤の作成—

前記静電荷像現像用トナーを用い、実施例1と同様にして二成分系静電荷像現像剤を調製した。この静電荷像現像剤を用いて実施例1と同様に画質の評価を行い、結果を表1に記載した。

#### 【0140】

子を光学顕微鏡で観察したところ、平均粒径が約5.6  $\mu\text{m}$ の樹脂微粒子付着粒子が形成されていた。

#### 【0143】—付着粒子の融合—

アニオン性界面活性剤(第一工業製薬社製、ネオゲンSC)10部をイオン交換水40部に溶解させたアニオン性界面活性剤水溶液を調整し、前記付着粒子分散液に該界面活性剤水溶液を穏やかに添加し、攪拌を継続させながら85℃まで加熱して9時間保持し、前記付着粒子を融合させた。その後、反応生成物をろ過し、イオン交換水で十分に洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させてトナー粒子を得た。

【0144】得られたトナー粒子の平均粒径 $D_{50}$ は3.4  $\mu\text{m}$ であり、トナー中の離型剤の含有量は4.5重量%であった。また、TEMによりトナー粒子断面を観察したところ、平均でトナー表面から0.5  $\mu\text{m}$ 付近の深さに、平均の厚みが0.8  $\mu\text{m}$ の離型剤層が形成されていた。また、トナーの体積平均粒度分布指標 $GSD_v$ ( $D_{90}/D_{10}$ )が1.20であり、形状係数 $SF1$ は1.31であった。さらに、このトナー粒子を外添剤を添加

せずに高温高湿環境（28℃、85%RH）、及び低温低湿環境（10℃、30%RH）にそれぞれ12時間放置した後、帯電量（ $\mu\text{C/g}$ ）を測定したところ、高温高湿環境の帯電量は $-18\mu\text{C/g}$ 、低温低湿環境の帯電量は $-21\mu\text{C/g}$ と良好な帯電特性を示した。得られたトナー粒子100部に対して、コロイダルシリカ（日本アエロジル社製、R972）1部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合して静電荷像現像\*

#### （実施例4）

##### —凝集粒子の調製—

樹脂微粒子分散液（1）

260部

着色剤分散液（1）

15部

カチオン性界面活性剤（東邦化学社製、カチナルLTC-35A）

4部

イオン交換水

500部

前記成分を丸型ステンレス製フラスコ中に収容し、ホモジナイザー（IKA社製、ウルトラタックスT50）を用いて分散させた後、加熱用オイルバス中で52℃まで攪拌しながら加熱し52℃で40分間保持して凝集粒子を形成した。得られた凝集粒子の一部を光学顕微鏡で観察したところ、凝集粒子の平均粒径が約4.9 $\mu\text{m}$ であった。

##### 【0147】—離型剤微粒子の付着—

前記凝集粒子分散液に離型剤微粒子分散液（2）を緩やかに10部追加し、さらに49℃で60分間加熱攪拌を保持して凝集粒子表面に離型剤微粒子を付着させた。得られた付着粒子の一部を光学顕微鏡で観察したところ、平均粒径が約5.7 $\mu\text{m}$ の離型剤付着粒子が形成されていた。

##### 【0148】—表面被膜用樹脂微粒子の付着—

得られた離型剤付着粒子分散液中に、さらに樹脂微粒子分散液（1）を穏やかに135部追加し、加熱用オイルバスの温度を53℃に上げて2時間保持し、前記離型剤付着粒子表面に樹脂微粒子を付着させた。得られた付着粒子を光学顕微鏡で観察したところ、平均粒径が約6.2 $\mu\text{m}$ の樹脂微粒子付着粒子が形成されていた。

##### 【0149】—付着粒子の融合—

アニオン性界面活性剤（日本油脂社製、ニューレックスR）10部をイオン交換水40部に溶解させたアニオン性界面活性剤水溶液を調整し、前記付着粒子分散液に該界面活性剤水溶液を穏やかに添加し、攪拌を継続させながら90℃まで加熱して7時間保持し、前記付着粒子を※

#### （実施例5）

##### —凝集粒子の調製—

樹脂微粒子分散液（2）

260部

着色剤分散液（1）

20部

カチオン性界面活性剤（花王社製、サニゾールB50）

3部

イオン交換水

500部

前記成分を丸型ステンレス製フラスコ中に収容し、ホモジナイザー（IKA社製、ウルトラタックスT50）を用いて分散させた後、加熱用オイルバス中で44℃ま

\*用トナーを得た。

##### 【0145】—静電荷像現像剤の作成—

前記静電荷像現像用トナーを用い、実施例1と同様にして二成分系静電荷像現像剤を作製した。この静電荷像現像剤を用いて実施例1と同様に画質の評価を行い、結果を表1に記載した。

##### 【0146】

※融合させた。その後、反応生成物をろし、イオン交換水で十分に洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させてトナー粒子を得た。

【0150】得られたトナー粒子の平均粒径 $D_{50}$ は7.8 $\mu\text{m}$ であり、トナー中の離型剤の含有量は1.1重量%であり、界面活性剤の含有量は重量%であった。また、TEMによりトナー粒子断面を観察したところ、平均でトナー表面から2.8 $\mu\text{m}$ 付近の深さに、平均の厚みが0.12 $\mu\text{m}$ の離型剤層が形成されていた。また、トナーの体積平均粒度分布指標 $GSD_v$ （ $D_{90}/D_{10}$ ）が1.19であり、形状係数 $SF1$ は1.32であった。さらに、このトナー粒子を外添剤を添加せずに高温高湿環境（28℃、85%RH）、及び低温低湿環境（10℃、30%RH）にそれぞれ12時間放置した後、帯電量（ $\mu\text{C/g}$ ）を測定したところ、高温高湿環境の帯電量（ $Q/M$ ）は $-26\mu\text{C/g}$ 、低温低湿環境の帯電量は $-29\mu\text{C/g}$ と良好な帯電特性を示した。得られたトナー粒子100部に対して、コロイダルシリカ（日本アエロジル社製、R972）1部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合して静電荷像現像トナーを得た。

##### 【0151】—静電荷像現像剤の作成—

前記静電荷像現像用トナーを用い、実施例1と同様にして二成分系静電荷像現像剤を作製した。この静電荷像現像剤を用いて実施例1と同様に画質の評価を行い、結果を表1に記載した。

##### 【0152】

で攪拌しながら加熱し44℃で60分間保持して凝集粒子を形成した。得られた凝集粒子の一部を光学顕微鏡で観察したところ、凝集粒子の平均粒径が約3.9 $\mu\text{m}$ で

あった。

【0153】—離型剤微粒子の付着—

前記凝集粒子分散液に離型剤微粒子分散液(3)を緩やかに80部追加し、さらに44℃で80分間加熱攪拌を保持して凝集粒子表面に離型剤微粒子を付着させた。得られた付着粒子の一部を光学顕微鏡で観察したところ、平均粒径が約4.2μmの離型剤付着粒子が形成されていた。

【0154】—表面被膜用樹脂微粒子の付着—

得られた離型剤付着粒子分散液中に、さらに樹脂微粒子分散液(2)を穏やかに80部追加し、加熱用オイルバスの温度を45℃に上げて1時間保持し、前記離型剤付着粒子表面に樹脂微粒子を付着させた。得られた付着粒子を光学顕微鏡で観察したところ、平均粒径が約4.8μmの樹脂微粒子付着粒子が形成されていた。

【0155】—付着粒子の融合—

アニオン性界面活性剤(第一工業製薬社製、ネオゲンSC)10部をイオン交換水30部に溶解させたアニオン性界面活性剤水溶液を調整し、前記付着粒子分散液に該界面活性剤水溶液を穏やかに添加し、攪拌を継続させながら88℃まで加熱して6時間保持し、前記付着粒子を融合させた。その後、反応生成物をろ過し、イオン交換水で十分に洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させてトナー粒子を得た。

【0156】得られたトナー粒子の平均粒径D<sub>50</sub>は5.5μmであり、トナー中の離型剤の含有量は9.2重量%であった。また、TEMによりトナー粒子断面を観測したところ、平均でトナー表面から0.5μm付近の深\*

(実施例6)

—凝集粒子の調製—

樹脂微粒子分散液(1)

着色剤分散液(1)

カチオン性界面活性剤(花王社製、サニゾールB50)

イオン交換水

100部

15部

4部

500部

前記成分を丸型ステンレス製フラスコ中に収容し、ホモジナイザー(1KA社製、ウルトララックスT50)を用いて分散させた後加熱用オイルバス中で50℃まで攪拌しながら加熱し、50℃で40分間保持して凝集粒子を形成した。得られた凝集粒子の一部を光学顕微鏡で観察したところ、凝集粒子の平均粒径が約3.8μmであった。

【0159】—離型剤微粒子の第1回目の付着—

前記の凝集粒子分散液に離型剤微粒子分散液(1)を緩やかに30部追加し、さらに48℃で60分間加熱攪拌を保持して凝集粒子表面に離型剤微粒子を付着させた。得られた付着粒子の一部を光学顕微鏡で観察したところ、平均粒径が約4.0μmの離型剤付着粒子が形成されていた。

【0160】—樹脂微粒子の付着—

この付着粒子分散液中に、さらに樹脂微粒子分散液

\*さに、平均の厚みが2.8μmの離型剤層が形成されていた。また、トナーの体積平均粒度分布指標GSDv(D<sub>90</sub>/D<sub>50</sub>)が1.26であり、形状係数SF1は1.40であった。さらに、このトナー粒子を外添剤を添加せずに高温高湿環境(28℃、85%RH)、及び低温低湿環境(10℃、30%RH)にそれぞれ12時間放置した後、帯電量(μC/g)を測定したところ、高温高湿環境の帯電量(Q/M)は-3.1μC/g、低温低湿環境の帯電量は-3.8μC/gと良好な帯電特性を示した。得られたトナー粒子100部に対して、コロイダルシリカ(日本アエロジル社製、R972)1部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合して静電荷像現像用トナーを得た。

【0157】—静電荷像現像剤の作成—

フレイト粒子(パウダーテック社製、平均粒径50μm)100部及びシリコーン樹脂(東レダウコーニングシリコーン(株)製、SR2411、固相分20%)20部をトルエン500部と共に加圧式ニーダーに入れ、常温で15分間攪拌混合した後、減圧混合しながら70℃まで昇温してトルエンを留去した。その後、再度ニーダーに入れて150℃で5時間攪拌しながら保持し、その後冷却し、105μmの篩を用いて分級して樹脂被覆フレイトキャリアを製作した。この樹脂被覆フレイトキャリアと前記静電荷像現像用トナーとを混合してトナー濃度が7重量%の二成分系静電荷像現像剤を製作した。この静電荷像現像剤を用いて実施例1と同様に面質の評価を行い、結果を表1に記載した。

【0158】

(1)を穏やかに50部追加し、さらに48℃で1時間保持し、前記離型剤付着粒子表面に樹脂微粒子を付着させた。得られた付着粒子を光学顕微鏡で観察したところ、平均粒径が約4.2μmの樹脂微粒子付着粒子が形成されていた。

【0161】—離型剤微粒子の第2回目の付着—

得られた樹脂微粒子付着粒子分散液に離型剤微粒子分散液(1)を緩やかに20部追加し、さらに48℃で30分間加熱攪拌を保持して樹脂微粒子付着粒子表面に離型剤微粒子を付着させた。その付着粒子の一部を光学顕微鏡で観察したところ、平均粒径が約4.3μmの離型剤付着粒子が形成されていた。

【0162】—表面被膜用樹脂微粒子の付着—

この離型剤付着粒子分散液中に、さらに樹脂微粒子分散液(1)を穏やかに70部追加し、さらにオイルバスを加熱して50℃で2時間保持し、前記離型剤付着粒子表

面に樹脂微粒子を付着させた。得られた付着粒子を光学顕微鏡で観察してところ、平均粒径が約  $5.1 \mu\text{m}$  の樹脂微粒子付着粒子が形成されていた。

#### 【0163】—付着粒子の融合—

アニオン性界面活性剤（第一工業製薬社製、ネオゲンSC）10部をイオン交換水40部に溶解させたアニオン性界面活性剤水溶液を調整し、前記付着粒子分散液に該界面活性剤水溶液を穏やかに添加し、攪拌を継続させながら  $85^\circ\text{C}$  まで加熱して9時間保持し、前記付着粒子を融合させた。その後、反応生成物をろ過し、イオン交換水で十分に洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させてトナー粒子を得た。

【0164】得られたトナー粒子の平均粒径  $D_{50}$  は  $5.5 \mu\text{m}$  であり、トナー中の離型剤の含有量は6.0重量%であった。また、TEMによりトナー粒子断面を観測したところ、平均でトナー表面から  $0.2 \mu\text{m}$  付近の深さに、平均の厚みが  $0.4 \mu\text{m}$  の離型剤層と、平均でトナー表面から  $0.5 \mu\text{m}$  付近の深さに、平均の厚みが \*

（実施例7）

#### —凝集粒子の調製—

樹脂微粒子分散液（2）

着色剤分散液（1）

カチオン性界面活性剤（花王社製、サニゾールB50）

イオン交換水

280部

15部

2部

500部

前記成分を丸型ステンレス製フラスコ中に収容し、ホモジナイザー（IKA社製、ウルトラタックスT50）を用いて分散させた後、加熱用オイルバス中で  $55^\circ\text{C}$  まで攪拌しながら加熱し  $55^\circ\text{C}$  で30分間保持して凝集粒子を形成した。得られた凝集粒子の一部を光学顕微鏡で観察したところ、凝集粒子の平均粒径は約  $4.9 \mu\text{m}$  であった。

#### 【0167】—離型剤微粒子の付着—

前記の凝集粒子分散液に離型剤微粒子分散液（2）を緩やかに70部追加し、さらに  $55^\circ\text{C}$  で30分間加熱攪拌を保持して凝集粒子表面に離型剤微粒子を付着させた。その付着粒子の一部を光学顕微鏡で観察したところ、平均粒径が約  $5.9 \mu\text{m}$  の離型剤付着粒子が形成されていた。

#### 【0168】—表面被膜用樹脂微粒子の付着—

得られた離型剤付着粒子分散液中に、さらに樹脂微粒子分散液（2）を穏やかに50部追加し、さらにオイルバスを加熱して  $58^\circ\text{C}$  で2時間保持し、前記離型剤付着粒子表面に樹脂微粒子を付着させた。得られた付着粒子を光学顕微鏡で観察してところ、平均粒径が約  $6.1 \mu\text{m}$  の樹脂微粒子付着粒子が形成されていた。

#### 【0169】—付着粒子の融合—

アニオン性界面活性剤（第一工業製薬社製、ネオゲンSC）15部をイオン交換水50部に溶解させたアニオン性界面活性剤水溶液を調整し、前記付着粒子分散液に該界面活性剤水溶液を穏やかに添加し、攪拌を継続させな

\*  $0.1 \mu\text{m}$  の離型剤層が形成されていた。また、トナーの体積平均粒度分布指標  $\text{GSD}_v$  ( $D_{90}/D_{10}$ ) が1.22であり、形状係数SF1は1.38であった。さらに、このトナー粒子を外添剤を添加せずに高温高湿環境（ $28^\circ\text{C}$ 、85%RH）、及び低温低湿環境（ $10^\circ\text{C}$ 、30%RH）にそれぞれ12時間放置した後、帯電量（ $\mu\text{C/g}$ ）を測定したところ、高温高湿環境の帯電量（ $\text{Q/M}$ ）は  $-33 \mu\text{C/g}$ 、低温低湿環境の帯電量は  $-36 \mu\text{C/g}$  と良好な帯電特性を示した。得られたトナー粒子100部に対して、コロイダルシリカ（日本アエロジル社製、R972）1部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合して静電荷像現像用トナーを得た。

#### 【0165】—静電荷像現像剤の作成—

前記静電荷像現像用トナーを用い、実施例5と同様にして二成分系静電荷像現像剤を作製した。この静電荷像現像剤を用いて実施例5と同様に画質の評価を行い、結果を表1に記載した。

#### 【0166】

が  $80^\circ\text{C}$  まで加熱して20時間保持し、前記付着粒子を融合させた。その後、反応生成物をろ過し、イオン交換水で十分に洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させてトナー粒子を得た。

【0170】得られたトナー粒子の平均粒径  $D_{50}$  は  $6.5 \mu\text{m}$  であり、トナー中の離型剤の含有量は8.0重量%であった。また、TEMによりトナー粒子断面を観測したところ、平均でトナー表面から  $0.6 \mu\text{m}$  付近の深さに、平均の厚みが  $0.6 \mu\text{m}$  の離型剤層が形成されていた。また、トナーの体積平均粒度分布指標  $\text{GSD}_v$  ( $D_{90}/D_{10}$ ) が1.21であり、形状係数SF1は1.34であった。さらに、このトナー粒子を外添剤を添加せずに高温高湿環境（ $28^\circ\text{C}$ 、85%RH）、及び低温低湿環境（ $10^\circ\text{C}$ 、30%RH）にそれぞれ12時間放置した後、帯電量（ $\mu\text{C/g}$ ）を測定したところ、高温高湿環境の帯電量（ $\text{Q/M}$ ）は  $-29 \mu\text{C/g}$ 、低温低湿環境の帯電量は  $-27 \mu\text{C/g}$  と良好な帯電特性を示した。得られたトナー粒子100部に対して、コロイダルシリカ（日本アエロジル社製、R972）1.5部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合して静電荷像現像用トナーを得た。

#### 【0171】—静電荷像現像剤の作成—

前記静電荷像現像用トナーを用い、実施例5と同様にして二成分系静電荷像現像剤を作製した。この静電荷像現像剤を用いて実施例5と同様に画質の評価を行い、結果を表1に記載した。

【0172】

(比較例1)

—凝集粒子の調製—

樹脂微粒子分散液 (1)	300部
離型剤微粒子分散液 (1)	30部
着色剤分散液 (1)	15部
カチオン性界面活性剤 (花王社製、サニゾールB50)	3部
イオン交換水	500部

前記成分を丸型ステンレス製フラスコに収容し、ホモジナイザー (IKA社製、ウルトラタックスT50) を用いて分散させた後、加熱用オイルバス中で47℃まで攪拌しながら加熱し47℃で30分間保持して凝集粒子を形成した。得られた凝集粒子の一部を光学顕微鏡で観察したところ、凝集粒子の平均粒径は約4.6μmであった。

【0173】—表面被膜用樹脂微粒子の付着—

この凝集粒子分散液中に、さらに樹脂微粒子分散液

(1)を穏やかに70部追加し、さらにオイルバスを加熱して48℃で1時間保持し、前記凝集粒子表面に樹脂微粒子を付着させた。得られた付着粒子を光学顕微鏡で観察したところ、平均粒径が約5.0μmの樹脂微粒子付着粒子が形成されていた。

【0174】—付着粒子の融合—

アニオン性界面活性剤 (第一工業製薬社製、ネオゲンSC) 6部をイオン交換水24部に溶解させたアニオン性界面活性剤水溶液を調整し、前記付着粒子分散液に該界面活性剤水溶液を穏やかに添加し、攪拌を継続させながら92℃まで加熱して5時間保持し、前記付着粒子を融合させた。その後、反応生成物をろ過し、イオン交換水で十分に洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させてトナー粒子を得た。

【0175】得られたトナーの平均粒径は5.1μm\* (比較例2)

—凝集粒子の調製—

樹脂微粒子分散液 (1)	300部
着色剤分散液 (1)	15部
カチオン性界面活性剤 (花王社製、サニゾールB50)	3部
イオン交換水	500部

前記成分を丸型ステンレス製フラスコに収容し、ホモジナイザー (IKA社製、ウルトラタックスT50) を用いて分散させた後、加熱用オイルバス中で47℃まで攪拌しながら加熱し47℃で30分間保持して凝集粒子を形成した。得られた凝集粒子の一部を光学顕微鏡で観察したところ、凝集粒子の平均粒径は約4.0μmであった。

【0178】—離型剤微粒子の付着—

前記の凝集粒子分散液に離型剤微粒子分散液 (1)を緩やかに3部追加し、さらに47℃で30分間加熱攪拌を保持して凝集粒子表面に離型剤微粒子を付着させた。得られた付着粒子の一部を光学顕微鏡で観察したところ、

\*あった。また、TEMによりトナー粒子断面を観測したところ、トナー断面に無秩序に離型剤微粒子が分散されていることが確認された。得られたトナー粒子の平均粒径 $D_w$ は5.1μmであり、トナー中の離型剤の含有量は3.4重量%であった。また、SEMによりトナー粒子断面を観測したところ、トナー断面に無秩序に離型剤微粒子が分散していた。また、トナーの体積平均粒度分布指標 $GSD_v (D_{90}/D_{10})$ が1.26であり、形状係数 $SF1$ は1.27であった。さらに、このトナー粒子を外添剤を添加せずに高温高湿環境 (28℃、85%RH)、及び低温低湿環境 (10℃、30%RH)にそれぞれ12時間放置した後、帯電量 (μC/g)を測定したところ、高温高湿環境の帯電量 (Q/M)は-22μC/g、低温低湿環境の帯電量は-27μC/gであった。得られたトナー粒子100部に対して、コロイダルシリカ (日本アエロジル社製、R972) 1部を添加し、ヘンセルミキサーを用いて混合して静電荷像現像用トナーを得た。

【0176】—静電荷像現像剤の作成—

前記静電荷像現像用トナーを用い、実施例1と同様にして二成分系静電荷像現像剤を作製した。この静電荷像現像剤を用いて実施例1と同様に画質の評価を行い、結果を表1に記載した。

【0177】

平均粒径が約4.5μmの離型剤付着粒子が形成されていた。

【0179】—表面被膜用樹脂微粒子の付着—

得られた離型剤付着粒子分散液中に、さらに樹脂微粒子分散液 (1)を穏やかに70部追加し、さらにオイルバスを加熱して48℃で1時間保持し、前記離型剤付着粒子表面に樹脂微粒子を付着させた。得られた付着粒子を光学顕微鏡で観察したところ、平均粒径が約5.2μmの樹脂微粒子付着粒子が形成されていた。

【0180】—付着粒子の融合—

アニオン性界面活性剤 (第一工業製薬社製、ネオゲンSC) 6部をイオン交換水24部に溶解させたアニオン性



界面活性剤水溶液を調整し、前記付着粒子分散液に該界面活性剤水溶液を穏やかに添加し、攪拌を継続させながら97℃まで加熱して10時間保持し、前記付着粒子を融合させた。その後、反応生成物をろ過し、イオン交換水で十分に洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させてトナー粒子を得た。

【0181】得られたトナー粒子の平均粒径 $D_{50}$ は、4.6 $\mu\text{m}$ であり、トナー中の離型剤の含有量は0.33重量%であった。また、TEMによりトナー粒子断面を観測したところ、平均でトナー表面から0.01 $\mu\text{m}$ 付近の深さに、平均の厚みが0.008 $\mu\text{m}$ の離型剤層が形成されていた。また、トナーの体積平均粒度分布指標 $GSD_v(D_{50}/D_{90})$ が1.23であり、形状係数 $SF1$ は1.38であった。さらに、このトナー粒子を外添剤を添加せずに高温高湿環境(28℃、85%RH)、及\*

(比較例3)

—凝集粒子の調製—

樹脂微粒子分散液(2)

着色剤分散液(1)

カチオン性界面活性剤(花王社製、サニゾールB50)

イオン交換水

360部

15部

3部

500部

前記成分を大型ステンレス製プラスチック中に収容し、ホムジナイザー(IKA社製、ウルトラタックスT50)を用いて分散させた後、加熱用オイルバス中で47℃まで攪拌しながら加熱し47℃で30分間保持して凝集粒子を形成した。得られた凝集粒子の一部を光学顕微鏡で観察したところ、凝集粒子の平均粒径は約4.6 $\mu\text{m}$ であった。

【0184】—離型剤微粒子の付着—

前記の凝集粒子分散液に離型剤微粒子分散液(3)を緩やかに3部追加し、さらに47℃で30分間加熱攪拌を保持して、凝集粒子表面に離型剤微粒子を付着させた。得られた付着粒子の一部を光学顕微鏡で観察したところ、平均粒径が約4.9 $\mu\text{m}$ の離型剤付着粒子が形成されていた。

【0185】—表面被膜用樹脂微粒子の付着—

得られた離型剤付着粒子分散液中に、さらに樹脂微粒子分散液(1)を穏やかに10部追加し、さらにオイルバスを加熱して48℃で1時間保持し、前記離型剤付着粒子表面に樹脂微粒子を付着させた。得られた付着粒子を光学顕微鏡で観察したところ、平均粒径が約5.0 $\mu\text{m}$ の樹脂微粒子付着粒子が形成されていた。

【0186】—付着粒子の融合—

アニオン性界面活性剤(第一工業製薬社製、ネオゲンSC)2部をイオン交換水24部に溶解させたアニオン性界面活性剤水溶液を調整し、前記付着粒子分散液に該界面活性剤水溶液を穏やかに添加し、攪拌を継続させながら88℃まで加熱して5時間保持し、前記付着粒子を※

(比較例4)

—凝集粒子の調製—

\* び低温低湿環境(10℃、30%RH)にそれぞれ12時間放置した後、帯電量( $\mu\text{C/g}$ )を測定したところ、高温高湿環境の帯電量( $Q/M$ )は $-9\mu\text{C/g}$ 、低温低湿環境の帯電量は $-18\mu\text{C/g}$ であった。得られたトナー粒子100部に対して、コロイダルシリカ(日本アエロジル社製、R972)1部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合して静電荷像現像用トナーを得た。

【0182】—静電荷像現像剤の作成—

前記静電荷像現像用トナーを用い、実施例1と同様にして二成分系静電荷像現像剤を作製した。この静電荷像現像剤を用いて実施例1と同様に面質の評価を行い、結果を表1に記載した。

【0183】

※ 融合させた。その後、反応生成物をろ過し、イオン交換水で十分に洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させてトナー粒子を得た。

【0187】得られたトナー粒子の平均粒径 $D_{50}$ は、5.0 $\mu\text{m}$ であり、トナー中の離型剤の含有量は0.33重量%であった。また、TEMによりトナー粒子断面を観測したところ、トナー表面に離型剤が一部露出し、トナー表面近傍に平均の厚みが0.3 $\mu\text{m}$ の離型剤層が形成されていた。また、トナーの体積平均粒度分布指標 $GSD_v(D_{50}/D_{90})$ が1.25であり、形状係数 $SF1$ は1.45であった。さらに、このトナー粒子を外添剤を添加せずに高温高湿環境(28℃、85%RH)、及び低温低湿環境(10℃、30%RH)にそれぞれ12時間放置した後、帯電量( $\mu\text{C/g}$ )を測定したところ、高温高湿環境の帯電量( $Q/M$ )は $-8\mu\text{C/g}$ 、低温低湿環境の帯電量は $-11\mu\text{C/g}$ であった。得られたトナー粒子100部に対して、コロイダルシリカ(日本アエロジル社製、R972)1部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合して静電荷像現像用トナーを得た。

【0188】—静電荷像現像剤の作成—

前記静電荷像現像用トナーを用い、実施例1と同様にして二成分系静電荷像現像剤を作製した。この静電荷像現像剤を用いて実施例1と同様に面質の評価を行い、結果を表1に記載した。

【0189】

45

樹脂微粒子分散液 (1)  
着色剤分散液 (1)  
カチオン性界面活性剤 (花王社製、サニゾール B50)  
イオン交換水

前記成分を丸型ステンレス製フラスコ中に収容し、ホモジナイザー (IKA社製、ウルトラタックス T50) を用いて分散させた後、加熱用オイルバス中で 47℃まで攪拌しながら加熱し 47℃で 30 分間保持して凝集粒子を形成した。得られた凝集粒子の一部を光学顕微鏡で観察したところ、凝集粒子の平均粒径は約 4.6 μm であった。

#### 【0190】—離型剤微粒子の付着—

前記の凝集粒子分散液に離型剤微粒子分散液 (1) を緩やかに 30 部追加し、さらに 47℃で 30 分間加熱攪拌を保持して凝集粒子表面に離型剤微粒子を付着させた。得られた付着粒子の一部を光学顕微鏡で観察したところ、平均粒径が約 4.9 μm の離型剤付着粒子が形成されていた。

#### 【0191】—表面被膜用樹脂微粒子の付着—

得られた離型剤付着粒子分散液中に、さらに樹脂微粒子分散液 (1) を穏やかに 70 部追加し、さらにオイルバスを加熱して 48℃で 1 時間保持し、前記離型剤付着粒子表面に樹脂微粒子を付着させた。得られた付着粒子を光学顕微鏡で観察したところ、平均粒径が約 5.1 μm の樹脂微粒子付着粒子が形成されていた。

#### 【0192】—付着粒子の融合—

アニオン性界面活性剤 (第一工業製薬社製、ネオゲン SC) 6 部をイオン交換水 24 部に溶解させたアニオン性界面活性剤水溶液を調整し、前記付着粒子分散液に該界面活性剤水溶液を穏やかに添加し、攪拌を継続させたながら 66℃まで加熱して 30 時間保持し、前記付着粒子を融合させた。その後、反応生成物をろ過し、イオン交換水で十分に洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させてトナー粒子を得た。

【0193】得られたトナー粒子の平均粒径  $D_{50}$  は 5.5 μm であり、トナー中の離型剤の含有量は 3.3 重量%であった。また、TEM によりトナー粒子断面を観測したところ、平均でトナー表面から 0.2 μm 付近の深\*

#### (実施例 10)

##### —凝集粒子の調製—

樹脂微粒子分散液 (1)  
着色剤分散液 (1)  
塩化亜鉛  
イオン交換水

上記成分を丸型ステンレス製フラスコ中に収容し、ホモジナイザー (IKA社製、ウルトラタックス T50) を用いて分散した後、加熱用オイルバスで 43℃まで攪拌しながら加熱し、43℃で 30 分間保持して凝集粒子を形成した

#### 【0198】—離型剤微粒子の付着—

46

300 部  
15 部  
3 部  
500 部

\* さに、平均の厚みが 0.2 μm の離型剤層が形成されていた。また、トナーの体積平均粒度分布指標  $GSD_v$  ( $D_{90}/D_{10}$ ) が 1.27 であり、形状係数  $SF1$  は 1.41 であった。さらに、このトナー粒子を外添剤を添加せずに高温高湿環境 (28℃、85%RH)、及び低温低湿環境 (10℃、30%RH) にそれぞれ 12 時間放置した後、帯電量 ( $\mu C/g$ ) を測定したところ、高温高湿環境の帯電量 ( $Q/M$ ) は  $-1.9 \mu C/g$ 、低温低湿環境の帯電量は  $-2.3 \mu C/g$  と良好な帯電特性を示した。得られたトナー粒子 100 部に対して、コロイダルシリカ (日本アエロジル社製、R972) 1 部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合して静電荷像現像用トナーを得た。

#### 【0194】—静電荷像現像剤の作成—

前記静電荷像現像用トナーを用い、実施例 1 と同様にして二成分系静電荷像現像剤を作製した。この静電荷像現像剤を用いて実施例 1 と同様に画質の評価を行い、結果を表 1 に記載した。

【0195】(実施例 8) 実施例 1 で画質の評価に用いた富士ゼロックス社製 VIVACE 400 改造機のクリーナー部よりトナーを回収し、回収トナー 10 部と、実施例 1 で用いたトナー 90 部を混合して新たなトナーを調製し、実施例 1 と同様に二成分系の静電荷像現像剤を作製した。この静電荷像現像剤を、実施例 1 と同様にして画像形成を行い、画質の評価を行った。結果は表 1 に記載した。

【0196】(実施例 9) 実施例 1 で画質の評価に用いた富士ゼロックス社製 VIVACE 400 改造機のクリーナー部のうち、クリーナーブラシとクリーニングブレードを取り外し、実施例 1 と同様に二成分系の静電荷像現像剤を作製し、この静電荷像現像剤について、実施例 1 と同様にして画像形成を行い、画質の評価を行った。結果は表 1 に記載した。

#### 【0197】

300 部  
15 部  
1 部  
500 部

前記凝集粒子分散液中に、離型剤微粒子分散液 (2) を緩やかに 390 部追加し、さらに 43℃で 30 分間加熱攪拌して凝集粒子表面に離型剤微粒子を付着させた。得られた付着粒子の一部を光学顕微鏡で観察したところ、平均粒径が約 4.8 μm の離型剤付着粒子が形成されていた。

【0199】—表面被膜用樹脂微粒子の付着—

前記離型剤付着粒子分散液中に、樹脂微粒子分散液

(1)を穏やかに90部追加し、加熱用オイルバスの温度を上げて45℃で1時間保持して前記の離型剤付着粒子表面に樹脂微粒子を付着させた。得られた付着粒子の一部を光学顕微鏡で観察したところ、平均粒径が約5.4μmの樹脂微粒子付着粒子が形成されていた。

【0200】—付着粒子の融合—

アニオン性界面活性剤(第一工業製薬社製、ネオゲンSC)6部をイオン交換水24部に溶解させたアニオン性界面活性剤水溶液を調整し、前記樹脂微粒子付着粒子分散液に該界面活性剤水溶液を穏やかに添加した後、攪拌を継続しながら92℃まで加熱して5時間保持し、前記付着粒子を融合させた。その後、反応生成物をろ過し、イオン交換水で十分に洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させ、トナー粒子を得た。

【0201】得られたトナー粒子の平均粒径 $D_{50}$ は5.4μmであり、トナー中の離型剤の含有量は42.9重量%であった。また、TEMIによりトナー粒子断面を観察したところ、平均でトナー表面から0.01μm付近の深さに、平均の厚みが2.0μmの離型剤層が形成されていた。また、トナーの体積平均粒度分布指標 $GSD_v(D_{50}/D_{10})$ が1.26であり、形状係数SF1は1.40であった。さらに、このトナー粒子を外添剤を添\*

—凝集粒子の調製—

樹脂微粒子分散液(1)

着色剤分散液(1)

塩化亜鉛

イオン交換水

前記成分を丸型ステンレス製フラスコに収容し、ホモジナイザー(IKA社製、ウルトラタックスT50)を用いて分散させた後、加熱用オイルバス中で49℃まで攪拌しながら加熱し、49℃で30分間保持して凝集粒子を形成した。

【0204】—離型剤微粒子の付着—

前記の凝集粒子分散液に離型剤微粒子分散液(1)を緩やかに80部追加し、さらに49℃で30分間加熱攪拌を保持して凝集粒子表面に離型剤微粒子を付着させた。その付着粒子の一部を光学顕微鏡で観察したところ、平均粒径が約5.2μmの離型剤付着粒子が形成されていた。

【0205】—表面被膜用樹脂微粒子の付着—

得られた離型剤付着粒子分散液の中に、さらに樹脂微粒子分散液(1)を穏やかに380部追加し、加熱用オイルバスの温度を51℃に上げて2時間保持し、前記離型剤付着粒子表面に樹脂微粒子を付着させた。得られた付着粒子を光学顕微鏡で観察したところ、平均粒径が約5.7μmの樹脂微粒子付着粒子が形成されていた。

【0206】—付着粒子の融合—

51℃における前記樹脂微粒子付着粒子分散液のpHを

\*加せずに高温高湿環境(28℃、85%RH)、及び低湿低湿環境(10℃、30%RH)にそれぞれ12時間放置した後、帯電量(μC/g)を測定したところ、高温高湿環境の帯電量(Q/M)は18μC/g、低湿低湿環境の帯電量は24μC/gと良好な帯電特性を示した。得られたトナー粒子100部に対して、コロイダルシリカ(日本アエロジル社製、R972)1部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合することにより静電荷像現像用トナーを得た。

【0202】—静電荷像現像剤の作成—

フェライト粒子(パウダーテック社製、平均粒径50μm)100部とメチルメタクリレート樹脂(三菱レイオン社製、分子量95000)1.5部を、トルエン500部と共に加圧式ニーダーに入れ、常温で15分間攪拌混合した後、減圧混合しながら70℃まで昇温してトルエンを留去し、その後冷却し、105μmの篩を用いて分級して樹脂被覆フェライトキャリアを得た。この樹脂被覆フェライトキャリアと、前記静電荷像現像用トナーとを混合し、トナー濃度が7重量%の二成分系静電荷像現像剤を作製した。この静電荷像現像剤を用いて前記の通り画像を形成して画質の評価を行った。結果は表1に記載した。

【0203】(実施例11)

150部

15部

0.3部

500部

測定したところ3.5であった。この分散液に1NのNaOH水溶液を添加して51℃におけるpHを6に調整し、前記付着粒子を安定化した後、攪拌を継続させながら92℃まで加熱して5時間保持し、前記付着粒子を融合させた。その後、反応生成物をろ過し、イオン交換水で十分に洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させてトナー粒子を得た。

【0207】得られたトナー粒子の平均粒径 $D_{50}$ は6.0μmであり、トナー中の離型剤の含有量は9重量%であった。また、TEMIによりトナー粒子断面を観察したところ、平均でトナー表面から1.1μm付近の深さに、平均の厚みが0.8μmの離型剤層が形成されていた。また、トナーの体積平均粒度分布指標 $GSD_v(D_{50}/D_{10})$ が1.24であり、形状係数SF1は1.24であった。さらに、このトナー粒子を外添剤を添加せずに高温高湿環境(28℃、85%RH)、及び低湿低湿環境(10℃、30%RH)にそれぞれ12時間放置した後、帯電量(μC/g)を測定したところ、高温高湿環境の帯電量(Q/M)は19μC/g、低湿低湿環境の帯電量は26μC/gと良好な帯電特性を示した。得られたトナー粒子100部に対して、コロイダルシリカ

(日本アエロジル社製、R972) 1部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合することにより静電荷像現像用トナーを得た。

#### 【0208】-静電荷像現像剤の作成-

前記静電荷像現像用トナーを用い、実施例1と同様に※(実施例12)

##### -凝集粒子の調製-

樹脂微粒子分散液 (1)

着色剤分散液 (1)

塩化亜鉛

イオン交換水

280部

15部

0.1部

500部

前記成分を丸型ステンレス製フラスコ中に収容し、ホモジナイザー (IKA社製、ウルトララックスT50) を用いて分散させた後、加熱用オイルバス中で48℃まで攪拌しながら加熱し48℃で40分間保持して凝集粒子を形成した。

#### 【0210】-離型剤微粒子の付着-

前記凝集粒子分散液に離型剤微粒子分散液 (1) を緩やかに40部追加し、さらに48℃で30分間加熱攪拌を保持して、凝集粒子表面に離型剤微粒子を付着させた。得られた付着粒子の一部を光学顕微鏡で観察したところ、平均粒径が約5.6μmの離型剤付着粒子が形成されていた。

#### 【0211】-表面被膜用樹脂微粒子の付着-

得られた離型剤付着粒子分散液中に、さらに樹脂微粒子分散液 (1) を穏やかに50部追加し、加熱用オイルバスの温度を49℃に上げて1時間保持し、前記離型剤付着粒子表面に樹脂微粒子を付着させた。得られた付着粒子を光学顕微鏡で観察したところ、平均粒径が約5.6μmの樹脂微粒子付着粒子が形成されていた。

#### 【0212】-付着粒子の融合-

49℃における前記樹脂微粒子付着粒子分散液のpHを測定したところ3.5であった。この分散液に1NのNaOH水溶液を添加して49℃におけるpHを10に調整し、前記付着粒子を安定化した後、攪拌を継続させながら97℃まで加熱して7時間保持し、前記付着粒子を融合させた。その後、反応生成物をろ過し、イオン交換※(実施例13)

##### -凝集粒子の調製-

樹脂微粒子分散液 (1)

着色剤分散液 (1)

離型剤分散液 (2)

硫酸マグネシウム

イオン交換水

260部

15部

20部

0.2部

500部

前記成分を丸型ステンレス製フラスコ中に収容し、ホモジナイザー (IKA社製、ウルトララックスT50) を用いて分散させた後、加熱用オイルバス中で52℃まで攪拌しながら加熱し52℃で40分間保持して凝集粒子を形成した。

#### 【0216】-離型剤微粒子の付着-

\*て二成分系静電荷像現像剤を製作した。この静電荷像現像剤を用いて実施例10と同様に画質の評価を行い、結果を表1に記載した。

#### 【0209】

※水で十分に洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させてトナー粒子を得た。

【0213】得られたトナー粒子の平均粒径 $D_{50}$ は5.9μmであり、トナー中の離型剤の含有量は4.6重量%であった。また、TEMによりトナー粒子断面を観察したところ、平均でトナー表面から0.5μm付近の深さに、平均の厚みが0.2μmの離型剤層が形成されていた。また、トナーの体積平均粒度分布指標 $GSD_v$  ( $D_{90}/D_{50}$ ) が1.24であり、形状係数 $SF1$ は1.03であった。さらに、このトナー粒子を外添剤を添加せずに高温高湿環境 (28℃、85%RH)、及び低温低湿環境 (10℃、30%RH) にそれぞれ12時間放置した後、帯電量 ( $\mu C/g$ ) を測定したところ、高温高湿環境の帯電量 ( $Q/M$ ) は $-15 \mu C/g$ 、低温低湿環境の帯電量は $-18 \mu C/g$ と良好な帯電特性を示した。得られたトナー粒子100部に対して、コロイダルシリカ (日本アエロジル社製、R972) 1部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合することにより静電荷像現像用トナーを得た。

#### 【0214】-静電荷像現像剤の作成-

前記静電荷像現像用トナーを用い、実施例10と同様に二成分系静電荷像現像剤を製作した。この静電荷像現像剤を用いて実施例10と同様に画質の評価を行い、結果を表1に記載した。

#### 【0215】

前記凝集粒子分散液に離型剤微粒子分散液 (1) を緩やかに30部追加し、さらに49℃で60分間加熱攪拌を保持して凝集粒子表面に離型剤微粒子を付着させた。得られた付着粒子の一部を光学顕微鏡で観察したところ、平均粒径が約5.7μmの離型剤付着粒子が形成されていた。

51

【0217】—表面被膜用樹脂微粒子の付着—

得られた離型剤付着粒子分散液中に、さらに樹脂微粒子分散液(2)を穏やかに150部追加し、加熱用オイルバスの温度を53℃に上げて2時間保持し、前記離型剤付着粒子表面に樹脂微粒子を付着させた。得られた付着粒子を光学顕微鏡で観察したところ、平均粒径が約6.2μmの樹脂微粒子付着粒子が形成されていた。

【0218】—付着粒子の融合—

53℃における前記樹脂微粒子付着粒子分散液のpHを測定したところ3.5であった。この分散液に1NのNaOH水溶液を添加して53℃におけるpHを10に調整し、前記付着粒子を安定化した後、攪拌を継続させながら97℃まで加熱して7時間保持し、前記付着粒子を融合させた。その後、反応生成物をろ過し、イオン交換水で十分に洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させてトナー粒子を得た。

【0219】得られたトナー粒子の平均粒径 $D_{50}$ は、6.5μmであり、トナー中の離型剤の含有量は3.3重量%であった。また、TEMによりトナー粒子断面を観察したところ、平均でトナー表面から0.4μm付近の深さ20

(実施例14)

—凝集粒子の調製—

樹脂微粒子分散液(1)

着色剤分散液(1)

塩化第二鉄

イオン交換水

260部

20部

0.6部

500部

前記成分を丸型ステンレス製フラスコ中に収容し、ホモジナイザー(IKA社製、ウルトララックスT50)を用いて分散させた後、加熱用オイルバス中で42℃まで攪拌しながら加熱し42℃で60分間保持して凝集粒子を形成した。

【0222】—離型剤微粒子の付着—

前記凝集粒子分散液に離型剤微粒子分散液(2)を緩やかに50部追加し、さらに42℃で80分間加熱攪拌を保持して凝集粒子表面に離型剤微粒子を付着させた。得られた付着粒子の一部を光学顕微鏡で観察したところ、平均粒径が約4.2μmの離型剤付着粒子が形成されていた。

【0223】—表面被膜用樹脂微粒子の付着—

得られた離型剤付着粒子分散液中に、さらに樹脂微粒子分散液(1)を穏やかに80部追加し、加熱用オイルバスの温度を44℃に上げて1時間保持し、前記離型剤付着粒子表面に樹脂微粒子を付着させた。得られた付着粒子を光学顕微鏡で観察したところ、平均粒径が約4.8μmの樹脂微粒子付着粒子が形成されていた。

【0224】—付着粒子の融合—

45℃における前記樹脂微粒子付着粒子分散液のpHを測定したところ3.5であった。この分散液に1NのNaOH水溶液を添加して45℃におけるpHを10に調整し、前記付着粒子を安定化した後、攪拌を継続させな

52

\*さに、平均の厚みが0.09μmの離型剤層が形成されていた。また、トナーの体積平均粒度分布指標 $GSD_v$ ( $D_{90}/D_{10}$ )が1.23であり、形状係数SF1は1.17であった。さらに、このトナー粒子を外添剤を添加せずに高温高湿環境(28℃、85%RH)、及び低温低湿環境(10℃、30%RH)にそれぞれ12時間放置した後、帯電量(μC/g)を測定したところ、高温高湿環境の帯電量(Q/M)は-15μC/g、低温低湿環境の帯電量は-19μC/gと良好な帯電特性を示した。得られたトナー粒子100部に対して、コロイダルシリカ(日本アエロジル社製、R972)1部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合することにより静電荷現像用トナーを得た。

【0220】—静電荷現像剤の作成—

前記静電荷現像用トナーを用い、実施例10と同様にして二成分系静電荷現像剤を製した。この静電荷現像剤を用いて実施例10と同様に画質の評価を行い、結果を表1に記載した。

【0221】

が88℃まで加熱して10時間保持し、前記付着粒子を融合させた。その後、反応生成物をろ過し、イオン交換水で十分に洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させてトナー粒子を得た。

【0225】得られたトナー粒子の平均粒径 $D_{50}$ は、3.5μmであり、トナー中の離型剤の含有量は5.6重量%であった。また、TEMによりトナー粒子断面を観測したところ、平均でトナー表面から0.5μm付近の深さに、平均の厚みが0.2μmの離型剤層が形成されていた。また、トナーの体積平均粒度分布指標 $GSD_v$ ( $D_{90}/D_{10}$ )が1.25であり、形状係数SF1は1.23であった。さらに、このトナー粒子を外添剤を添加せずに高温高湿環境(28℃、85%RH)、及び低温低湿環境(10℃、30%RH)にそれぞれ12時間放置した後、帯電量(μC/g)を測定したところ、高温高湿環境の帯電量(Q/M)は-19μC/g、低温低湿環境の帯電量は-24μC/gと良好な帯電特性を示した。得られたトナー粒子100部に対して、コロイダルシリカ(日本アエロジル社製、R972)1部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合して静電荷現像用トナーを得た。

【0226】—静電荷現像剤の作成—

フレイト粒子(パウダーテック社製、平均粒径50μm)100部及びシリコーン樹脂(東レダウコーニング

シリコーン（株）製、SR2411、固形分20%）20部をトルエン500部と共に加圧式ニーダーに入れ、常温で15分間攪拌混合した後、減圧混合しながら70℃まで昇温してトルエンを留去した。その後、再度ニーダーに入れて150℃で5時間攪拌しながら保持し、その後冷却し、105μmの篩を用いて分級して樹脂被覆\*

（実施例15）

#### 一凝集粒子の調製一

樹脂微粒子分散液（1）

着色剤分散液（1）

硫酸アルミニウム

イオン交換水

100部

15部

0.2部

500部

前記成分を丸型ステンレスガラスコップに収容し、ホモジナイザー（IKA社製、ウルトララックスT50）を用いて分散させた後加熱用オイルバス中で50℃まで攪拌しながら加熱し、50℃で40分間保持して凝集粒子を形成した。

【0228】一離型剤微粒子の第1回目の付着一

前記の凝集粒子分散液に離型剤微粒子分散液（3）を緩やかに20部追加し、さらに48℃で30分間加熱攪拌を保持して凝集粒子表面に離型剤微粒子を付着させた。得られた付着粒子の一部を光学顕微鏡で観察したところ、平均粒径が約4.0μmの離型剤付着粒子が形成されていた。

【0229】一樹脂微粒子の付着一

この付着粒子分散液中に、さらに樹脂微粒子分散液

（1）を穏やかに50部追加し、さらに48℃で1時間保持し、前記離型剤付着粒子表面に樹脂微粒子を付着させた。得られた付着粒子を光学顕微鏡で観察したところ、平均粒径が約4.2μmの樹脂微粒子付着粒子が形成されていた。

【0230】一離型剤微粒子の第2回目の付着一

得られた樹脂微粒子付着粒子分散液に離型剤微粒子分散液（2）を緩やかに20部追加し、さらに48℃で30分間加熱攪拌を保持して樹脂微粒子付着粒子表面に離型剤微粒子を付着させた。その付着粒子の一部を光学顕微鏡で観察したところ、平均粒径が約4.3μmの離型剤付着粒子が形成されていた。

【0231】一表面被膜用樹脂微粒子の付着一

この離型剤付着粒子分散液中に、さらに樹脂微粒子分散液（1）を穏やかに70部追加し、さらにオイルバスを加熱して50℃で2時間保持し、前記離型剤付着粒子表面に樹脂微粒子を付着させた。得られた付着粒子を光学顕微鏡で観察したところ、平均粒径が約5.1μmの樹脂微粒子付着粒子が形成されていた。

（実施例16）

#### 一凝集粒子の調製一

樹脂微粒子分散液（1）

着色剤分散液（1）

ポリ水酸化アルミニウム

280部

15部

0.7部

\*フェライトキャリアを作製した。この樹脂被覆フェライトキャリアと前記静電荷像現像用トナーとを混合してトナー濃度が7重量%の二成分系静電荷像現像剤を作製した。この静電荷像現像剤を用いて実施例10と同様に画質の評価を行い、結果を表1に記載した。

【0227】

※【0232】一付着粒子の融合一

50℃における前記樹脂微粒子付着粒子分散液のpHを測定したところ3.5であった。この分散液に1NのNaOH水溶液を添加して50℃におけるpHを1.0に調整し、前記付着粒子を安定化した後、攪拌を継続させながら85℃まで加熱して9時間保持し、前記付着粒子を融合させた。その後、反応生成物をろ過し、イオン交換水で十分に洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させてトナー粒子を得た。

【0233】得られたトナー粒子の平均粒径 $D_{50}$ は5.5μmであり、トナー中の離型剤の含有量は5重量%であった。また、TEMによりトナー粒子断面を観測したところ、平均でトナー表面から0.2μm付近の深さに、平均の厚みが0.1μmの離型剤層と、平均でトナー表面から0.5μm付近の深さに、平均の厚みが0.1μmの離型剤層が形成されていた。また、トナーの体積平均粒度分布指標 $GSD_v(D_{90}/D_{50})$ が1.22であり、形状係数 $SF1$ は1.26であった。さらに、このトナー粒子を外添剤を添加せずに高温高湿環境（28℃、85%RH）、及び低温低湿環境（10℃、30%RH）にそれぞれ12時間放置した後、帯電量（μC/g）を測定したところ、高温高湿環境の帯電量（Q/M）は-16μC/g、低温低湿環境の帯電量は-26μC/gと良好な帯電特性を示した。得られたトナー粒子100部に対して、コロイダルシリカ（日本アエロジル社製、R972）1部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合して静電荷像現像用トナーを得た。

【0234】一静電荷像現像剤の作成一

前記静電荷像現像用トナーを用い、実施例14と同様に二成分系静電荷像現像剤を作製した。この静電荷像現像剤を用いて実施例14と同様に画質の評価を行い、結果を表1に記載した。

【0235】

## イオン交換水

前記成分を丸型ステンレス製フラスコ中に収容し、ホモジナイザー（IKA社製、ウルトララックスT50）を用いて分散させた後、加熱用オイルバス中で55℃まで攪拌しながら加熱し55℃で30分間保持して凝集粒子を形成した。

## 【0236】—離型剤微粒子の付着—

前記の凝集粒子分散液に離型剤微粒子分散液（1）を緩やかに70部追加し、さらに55℃で30分間加熱攪拌を保持して凝集粒子表面に離型剤微粒子を付着させた。その付着粒子の一部を光学顕微鏡で観察したところ、平均粒径が約5.9μmの離型剤付着粒子が形成されていた。

## 【0237】—表面被膜用樹脂微粒子の付着—

得られた離型剤付着粒子分散液中に、さらに樹脂微粒子分散液（1）を穏やかに50部追加し、さらにオイルバスを加熱して58℃で2時間保持し、前記離型剤付着粒子表面に樹脂微粒子を付着させた。得られた付着粒子を光学顕微鏡で観察したところ、平均粒径が約6.1μmの樹脂微粒子付着粒子が形成されていた。

## 【0238】—付着粒子の融合—

58℃における前記樹脂微粒子付着粒子分散液のpHを測定したところ3.5であった。この分散液に1NのNaOH水溶液を添加して58℃におけるpHを10に調整し、前記付着粒子を安定化した後、攪拌を継続させながら80℃まで加熱して20時間保持し、前記付着粒子を融合させた。その後、反応生成物をろ過し、イオン交換水（比較例5）

## —凝集粒子の調製—

樹脂微粒子分散液（1）

着色剤分散液（1）

離型剤微粒子分散液（1）

塩化亜鉛

イオン交換水

前記成分を丸型ステンレス製フラスコ中に収容し、ホモジナイザー（IKA社製、ウルトララックスT50）を用いて分散させた後、加熱用オイルバス中で47℃まで攪拌しながら加熱し47℃で30分間保持して凝集粒子を形成した。得られた凝集粒子の一部を光学顕微鏡で観察したところ、凝集粒子の平均粒径は約4.6μmであった。

## 【0242】—離型剤微粒子の付着—

前記の凝集粒子分散液に離型剤微粒子分散液（1）を緩やかに400部追加し、さらに47℃で30分間加熱攪拌を保持して凝集粒子表面に離型剤微粒子を付着させた。その付着粒子の一部を光学顕微鏡で観察したところ、平均粒径が約5.9μmの離型剤付着粒子が形成されていた。

## 【0243】—表面被膜用樹脂微粒子の付着—

この凝集粒子分散液中に、さらに樹脂微粒子分散液

## 500部

\* 換水で十分に洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させてトナー粒子を得た。

【0239】得られたトナー粒子の平均粒径 $D_{50}$ は6.5μmであり、トナー中の離型剤の含有量は7.8重量%であった。また、TEMによりトナー粒子断面を観測したところ、平均でトナー表面から0.6μm付近の深さに、平均の厚みが0.6μmの離型剤層が形成されていた。また、トナーの体積平均粒度分布指標 $GSD_v$  ( $D_{90}/D_{50}$ ) が1.21であり、形状係数 $SF1$ は1.25であった。さらに、このトナー粒子を外添剤を添加せずに高温高湿環境（28℃、85%RH）、及び低温低湿環境（10℃、30%RH）にそれぞれ12時間放置した後、帯電量（μC/g）を測定したところ、高温高湿環境の帯電量（Q/M）は-16μC/g、低温低湿環境の帯電量は-25μC/gと良好な帯電特性を示した。得られたトナー粒子100部に対して、コロイダルシリカ（日本アエロジル社製、R972）1部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合して静電荷像現像用トナーを得た。

## 【0240】—静電荷像現像剤の作成—

前記静電荷像現像用トナーを用い、実施例14と同様にして二成分系静電荷像現像剤を製作した。この静電荷像現像剤を用いて実施例14と同様に画質の評価を行い、結果を表1に記載した。

## 【0241】

300部

15部

30部

1部

500部

（1）を穏やかに10部追加し、さらにオイルバスを加熱して48℃で1時間保持し、前記凝集粒子表面に樹脂微粒子を付着させた。得られた付着粒子を光学顕微鏡で観察したところ、平均粒径が約5.0μmの樹脂微粒子付着粒子が形成されていた。

## 【0244】—付着粒子の融合—

アニオン性界面活性剤（第一工業製薬社製、ネオゲンSC）6部をイオン交換水24部に溶解させたアニオン性界面活性剤水溶液を調整し、前記付着粒子分散液に該界面活性剤水溶液を穏やかに添加し、攪拌を継続させながら92℃まで加熱して5時間保持し、前記付着粒子を融合させた。その後、反応生成物をろ過し、イオン交換水で十分に洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させてトナー粒子を得た。

【0245】得られたトナー粒子の平均粒径 $D_{50}$ は5.9μmであり、トナー中の離型剤の含有量は4.5重量%

であった。また、TEMによりトナー粒子断面を観測したところ、トナー断面に対して無秩序に離型剤粒子が分散されていることが確認された。また、トナーの体積平均粒度分布指標 $GSD_v(D_{90}/D_{50})$ が1.41であり、形状係数 $SF1$ は1.47であった。さらに、このトナー粒子を外添剤を添加せずに高温高湿環境(28℃、85%RH)、及び低温低湿環境(10℃、30%RH)にそれぞれ12時間放置した後、帯電量( $\mu C/g$ )を測定したところ、高温高湿環境の帯電量( $Q/M$ )は $-4\mu C/g$ 、低温低湿環境の帯電量は $-49\mu *10$ (比較例6)

#### 一凝集粒子の調製—

樹脂微粒子分散液(1)

着色剤分散液(1)

塩化亜鉛

イオン交換水

前記成分を丸型ステンレス製フラスコ中に収容し、ホモジナイザー(IKA社製、ウルトララックスT50)を用いて分散させた後、加熱用オイルバス中で47℃まで攪拌しながら加熱し47℃で30分間保持して凝集粒子を形成した。

#### 【0248】—離型剤微粒子の付着—

前記の凝集粒子分散液に離型剤微粒子分散液(1)を緩やかに4部追加し、さらに47℃で30分間加熱攪拌を保持して、凝集粒子表面に離型剤微粒子を付着させた。得られた付着粒子の一部を光学顕微鏡で観察したところ、平均粒径が約4.9 $\mu m$ の離型剤付着粒子が形成されていた。

#### 【0249】—表面被覆用樹脂微粒子の付着—

得られた離型剤付着粒子分散液中に、さらに樹脂微粒子分散液(1)を穏やかに10部追加し、さらにオイルバスを加熱して48℃で1時間保持し、前記離型剤付着粒子表面に樹脂微粒子を付着させた。得られた付着粒子を光学顕微鏡で観察したところ、平均粒径が約5.0 $\mu m$ の樹脂微粒子付着粒子が形成されていた。

#### 【0250】—付着粒子の融合—

アニオン性界面活性剤(第一工業製薬社製、ネオゲンSC)2部をイオン交換水24部に溶解させたアニオン性界面活性剤水溶液を調整し、前記付着粒子分散液に該界面活性剤水溶液を穏やかに添加し、攪拌を継続させながら88℃まで加熱して5時間保持し、前記付着粒子を融合させた。その後、反応生成物をろ過し、イオン交換

\*C/gであった。得られたトナー粒子100部に対して、コロイダルシリカ(日本アエロジル社製、R972)1部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合して静電荷像現像用トナーを得た。

#### 【0246】—静電荷像現像剤の作成—

前記静電荷像現像用トナーを用い、実施例14と同様にして二成分系静電荷像現像剤を製作した。この静電荷像現像剤を用いて実施例14と同様に面質の評価を行い、結果を表1に記載した。

#### 【0247】

360部

15部

1部

500部

水で十分に洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させてトナー粒子を得た。

【0251】得られたトナー粒子の平均粒径 $D_{50}$ は6.5 $\mu m$ であり、トナー中の離型剤の含有量は0.45重量%であった。また、TEMによりトナー粒子断面を観測したところ、平均でトナー表面から3.1 $\mu m$ 付近の深さに平均厚みが0.01 $\mu m$ の離型剤層が形成されていた。また、トナーの体積平均粒度分布指標 $GSD_v(D_{90}/D_{50})$ が1.23であり、形状係数 $SF1$ は1.37であった。さらに、このトナー粒子を外添剤を添加せずに高温高湿環境(28℃、85%RH)、及び低温低湿環境(10℃、30%RH)にそれぞれ12時間放置した後、帯電量( $\mu C/g$ )を測定したところ、高温高湿環境の帯電量( $Q/M$ )は $-11\mu C/g$ 、低温低湿環境の帯電量は $-70\mu C/g$ であった。得られたトナー粒子100部に対して、コロイダルシリカ(日本アエロジル社製、R972)1部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合して静電荷像現像用トナーを得た。

#### 【0252】—静電荷像現像剤の作成—

前記静電荷像現像用トナーを用い、実施例14と同様にして二成分系静電荷像現像剤を製作した。この静電荷像現像剤を用いて実施例14と同様に面質の評価を行い、結果を表1に記載した。

#### 【0253】

#### 【表1】



	定着画像	背景部汚れ	発色性	透明性
実施例1	良好	良好	良好	良好
実施例2	良好	良好	良好	良好
実施例3	良好	良好	良好	良好
実施例4	良好	良好	良好	良好
実施例5	良好	良好	良好	良好
実施例6	良好	良好	良好	良好
実施例7	良好	良好	良好	良好
実施例8	良好	良好	良好	良好
実施例9	良好	良好	良好	良好
実施例10	良好	良好	良好	良好
実施例11	良好	良好	良好	良好
実施例12	良好	良好	良好	良好
実施例13	良好	良好	良好	良好
実施例14	良好	良好	良好	良好
実施例15	良好	良好	良好	良好
実施例16	良好	良好	良好	良好
比較例1	オフセット発生	地かぶり発生	やや濁め	やや濁り発生
比較例2	ややオフセットあり	地かぶり発生	やや濁め	やや濁り発生
比較例3	良好	地かぶり発生	良好	やや濁り発生
比較例4	オフセット発生	地かぶり発生	やや濁め	やや濁り発生
比較例5	オフセット発生	地かぶり発生	やや濁め	やや濁り発生
比較例6	良好	地かぶり発生	良好	やや濁り発生

【0254】表1から明らかなように、実施例1～16の静電荷現像用トナーを含む静電荷現像剤は、比較例1～6の静電荷現像用トナーを含む静電荷現像剤に比較して、耐オフセット性に優れ、地かぶりが生じにくいことが分かる。さらに、カラートナーとして必要な発色性及び透明性についても、実施例1～16の静電荷現像用トナーを含む静電荷現像剤は比較例1～6の静電荷現像用トナーを含む静電荷現像剤に比較して良好であることが分かる。

#### 【0255】

【発明の効果】本発明は、前記の構成を採用することにより、トナーに含有させる離型剤量を減少させることができ、かつトナー表面が樹脂被膜で被覆されているため、離型剤の遊離を大幅に抑制することができ、その結果、遊離した離型剤のトナー粒子表面への付着を防止することができ、該付着による帯電不良に起因する地かぶりなどの不都合を防止できるだけでなく、離型剤の光散乱による発色性及び透明性の低下を確実に防止できる。また、カラー用途において離型剤の内添量を増加した場合でも高画質の複写像を安定して形成することができるようになった。

【0256】本発明によると、転写効率が高くなり、トナー消費量が少なく、しかも長寿命の二成分系静電荷現

像剤を提供できるようになった。また、本発明によると、クリーニング機構を有しないクリーナーレスシステムにおいても、また、クリーナーから回収されたトナーを再使用する、いわゆるトナーリサイクルシステムにおいても、高画質の画像形成が可能になった。特に、本発明は、高画質で信頼性の高いフルカラー画像の形成に有利である。

【0257】さらに、本発明によると、前記の諸特性に優れた静電荷現像用トナーを容易にかつ簡便に製造する方法を提供できるようになった。本発明の静電荷現像用トナーの製造において、凝集粒子を調製する工程で、2価以上の電荷を有する無機金属塩を添加して凝集を行うことにより、界面活性剤の使用量を大幅に低下させることができ、かつ、凝集粒子の調製が簡便になり、融合・合一工程で得たトナー粒子から界面活性剤を除去する洗浄が大幅に短縮され、界面活性剤によるトナーの帯電性への影響を防止できるため、トナーの帯電量の制御が容易になった。

【0258】このように、本発明は、前記の構成を採用することにより、帯電性、現像性、転写性、粉体特性、クリーニング性等の諸特性に優れた静電荷現像用トナー及びそのトナーを用いた静電荷現像剤の提供を可能にし、かつ、特に画像における平滑性、透明性、混色性、

発色性に優れた信頼性の高い静電荷像現像用トナー、及び該静電荷像現像用トナーを用いた静電荷像現像剤を提\*

\* 供することが可能になり、特にカラートナーに好適なである。

---

フロントページの続き

(72)発明者 庄子 毅  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 江口 敦彦  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 前畑 英雄  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内